D. J. Walters
RESEARCH LABORATORY LIBRARY
AEI (RUGBY) LTD.
RUGBY.

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1960
FÜNFTES UND SECHSTES HEFT (SCHLUSSHEFT)
MIT 93 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 14. SEPTEMBER 1960

FRIEDRICH EMICH
ZUR 100. WIEDERKEHR SEINES GEBURTSTAGES

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1960

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1960 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.–, DM 122.–, sfr. 124.90, $ 29.–, £ 10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:
Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:
Prof. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:
Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:
Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:
Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1960 Inhaltsverzeichnis 5.—6. Heft

Seite

Benedetti-Pichler, A. A. Zum 5. September 1960 625

Duval, C. A l'aube de la micro-analyse 630

Gutbier, G., und **M. Boëtius.** Ultramikrobestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen mit Einwaagen von höchstens 0,5 mg ... 636

Pohl, F. A., und **W. Bonsels.** Zur Spurenanalyse sehr reinen Siliciums ... 641

Hahn, F. L. Benennungsprobleme in der Mikrochemie und ein Versuch, sie zu lösen 650

Benedetti-Pichler, A. A. To the Suggestions of Dr. F. L. Hahn 660

Roth, H. Bestimmung kleinster Mengen Stickstoff in organischem Material 663

Püschel, R., und **H. Wittmann.** Maßanalytische Schnellmikromethode zur Bestimmung von Phosphor in organischen Substanzen 670

Hahn, F. L. Eisenprobe durch automatische Anreicherung an einer kleinen Reagensfläche 675

Pungor, E., und **L. Balázs.** Acidimetrische und jodometrische Bestimmungen mit dem Hochfrequenz-Titrimeter 678

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zum 5. September 1960

Geburtstage sind nicht nur Anlaß zur Feier, sondern auch zu Besinnung und Einkehr. Die 100jährige Wiederkehr von *Friedrich Emich*s Geburtstag ist eine Einladung an seine Schüler und alle jene, die seiner Passion, in kleinem Maßstab zu arbeiten, verfallen sind, den Einfluß zu erwägen, den sein Lebenswerk auf die Weiterentwicklung der Forschung gehabt hat.

Daß *Emich* der Urheber der heutigen Mikrotechnik der Chemie ist, darüber besteht wohl kein Zweifel. Wie wir heute wissen, hat *Emich* Vorläufer gehabt, die wie er selbst das Experimentieren im kleinen Maßstab geübt und auch, wenngleich erfolglos, befürwortet haben. *Emich* aber hat nicht nur die systematische Entwicklung der Mikrotechnik durch eigene Arbeiten zu einem vorläufigen Abschluß gebracht, sondern auch seiner Idee durch die Veröffentlichung von Lehrbüchern und Fortschrittsberichten sowie durch Vorträge vor wissenschaftlichen Gesellschaften allgemeine Beachtung und Anerkennung gesichert. Wenn wir ihn als Begründer der heutigen Mikrochemie ansehen, so vor allem, um damit anzuerkennen, daß wir mehr oder minder, direkt oder indirekt unter seinem Einfluß stehen, da wir an dem Gebäude arbeiten, zu dem er die Grundlagen geschaffen hat und dessen allgemeiner Plan von ihm entworfen wurde.

Die Auswirkung der Mikrotechnik auf die Weiterentwicklung von Lehre, Forschung und Industrie kann natürlich nur von dem notwendigerweise beschränkten und einseitigen Gesichtspunkt des jeweiligen Berichterstatters beurteilt werden. Die Frage nach der Unentbehrlichkeit der Mikromethoden ist durch das Vorhandensein rein physikalischer Verfahren von gleicher und auch überragender Empfindlichkeit erschwert. Dazu kommen Schwierigkeiten der Klassifizierung.

So kann man beispielsweise fragen, ob die unter dem Mikroskop zur Anwendung kommende Elektronensonde, die es erlaubt, die Zusammensetzung einzelner mikroskopischer Gefügebestandteile in der Oberfläche des Untersuchungsobjektes zu bestimmen, als Mikromethode angesehen werden soll oder nicht. Die Ablehnung kann damit begründet werden, daß die Natur der Strahlung geradezu dazu auffordert, sie auf Flächen

mikroskopischer Dimensionen zu beschränken, und daß die daraus folgende erstaunliche Empfindlichkeit in der Natur der Strahlung liegt. Im Gegensatz hierzu ist der Einfluß *Emichs* unverkennbar, wenn es unter Anwendung der koloriskopischen Kapillare gelingt, die Erfassungsgrenzen spektrophotometrischer Messungen auf 10^{-9} g und darunter zu bringen. Ebenso geht der spektroskopische Nachweis von 10^{-14} g Helium, der in *Paneths* Laboratorium um 1928 gelungen ist, im Prinzip auf die Ausführungen *Emichs* in seiner Rektoratsrede im Jahre 1899 zurück.

Der Wettbewerb zwischen physikalischen und Mikromethoden beschränkt sich zur Hauptsache auf das Gebiet analytischer Anwendungen, wobei die ersteren in der Regel wegen ihrer schnellen Durchführbarkeit, ihrer hohen Empfindlichkeit und ihres geringen Materialbedarfes gewinnen. Handelt es sich aber nicht um Serienarbeit, so erweisen sich die chemischen Mikromethoden als vorteilhafter, da sie keine teuren Instrumente erfordern und ohne umfassende Kalibrierungen und dem damit verbundenen Zeit- und Arbeitsaufwand unmittelbar anwendbar sind. Ein weiteres Feld für chemische Mikromethoden in der analytischen Praxis ergibt sich daraus, daß verschiedene physikalische Methoden Vorarbeiten verlangen und die Vorbereitung kleiner Proben die Beiziehung mikrochemischer Verfahren erfordert. Außerdem sind die physikalischen Methoden bisher noch nicht in der Lage, alle analytische Kontrollarbeit zu übernehmen, wie dies unter anderem für die organische Elementaranalyse zutrifft, und in solchen Fällen hat die Einführung chemischer Mikroverfahren es nicht nur ermöglicht, Forschung und Produktion durch häufigere Ausführung von Kontrollbestimmungen zu unterstützen und vor zeitraubenden und kostspieligen Irrtümern zu bewahren, sondern — in einzelnen Fällen — dazu beigetragen, daß die Forschung praktisch möglich geworden ist.

Wenn es sich um das Studium seltener Elemente oder von Substanzen biologischer Herkunft handelt, die nur in geringen Mengen verfügbar sind, sind Mikromethoden für die Bestimmung des physikalischen und chemischen Verhaltens unerläßlich. Bei den hohen Anforderungen, die die heutige reine und industrielle Forschungsarbeit an die Leistungsfähigkeit der Untersuchungsmethoden stellt, scheint die Mitwirkung chemischer Mikromethoden auch in Zukunft erforderlich, wenn man auch weitere erstaunliche Fortschritte der physikalischen Prüfungsverfahren in Rechnung setzt.

Abgesehen von diesen rein praktischen Erwägungen muß überdies zugestanden werden, daß die systematische Ausbildung der Mikromethoden zu einer Renaissance in der analytischen Chemie geführt hat. Dieser Einfluß war vermutlich überall bemerkbar. Er zeigte sich deutlich in den Vereinigten Staaten, wo unter dem Drucke der Weltereignisse eine plötzliche und durchgreifende technologische Entwicklung stattfand

und gleichzeitig eine Beschränkung in der Wahl der Mittel durch wirtschaftliche Hemmungen nicht in Frage kam.

Die hervorragenden Beiträge von *T. W. Richards*, *W. F. Hillebrand*, *Arthur A. Noyes* und anderen zur klassischen qualitativen und quantitativen Analyse fielen zur Hauptsache in den Zeitraum vor 1920. Die industriellen Erfordernisse des ersten Weltkrieges haben die Aufmerksamkeit auf die organische Chemie gelenkt, und ebenso wie in Deutschland wandte sich das Interesse im hohen Maße der physikalischen Chemie zu. Die analytische Chemie schien für alle praktischen Zwecke hinreichend entwickelt, einigermaßen empirisch und nicht lohnend genug, um ihr eingehendes Studium anziehend zu machen.

Die Einführung der Mikromethoden für die organische Elementaranalyse um das Jahr 1925 und, einige Jahre später, der allgemeinen chemischen Mikrotechnik im Sinne *Emichs* brachte in rascher Folge Änderungen, die deutlich ein Neuerwachen des Interesses für analytische Chemie bezeugten. Im Jahre 1929 erschien der erste Band der *Analytical Edition* der Zeitschrift *Industrial and Engineering Chemistry*, und damit bot die amerikanische chemische Gesellschaft ihren Mitgliedern zum ersten Male ein wenigstens teilweise unabhängiges Organ zur Veröffentlichung analytischer Forschungsarbeit. *Frank Schneider*, der Übersetzer von *Emichs* mikrochemischem Praktikum, das im Jahr 1932 in englischer Sprache erschien, spielte während der darauffolgenden Jahre auch eine führende Rolle in der Gründung mikrochemischer Gesellschaften in New York, Boston und Washington D. C. Auch war es seiner Anregung und Arbeit zu danken, daß eine *Microchemical Section* im Rahmen der amerikanischen chemischen Gesellschaft gebildet wurde. Die analytische und mikrochemische Gruppe der Ortsgruppe Philadelphia der amerikanischen chemischen Gesellschaft begann ihre Tätigkeit im Jahre 1938 unter dem Vorsitz von *H. K. Alber*, einem Schüler und Mitarbeiter *Emichs*. Die mikrochemische Abteilung in der amerikanischen chemischen Gesellschaft nahm ihre Tätigkeit im Jahre 1936 auf, wurde einige Jahre später zur Abteilung für analytische und Mikrochemie und ist heute die *Division of Analytical Chemistry*. Die Rolle der Mikrochemiker in dieser für die analytische Chemie günstigen Entwicklung ist nicht zu verkennen. Selbst heute noch ist ein Mikroanalytiker an der Spitze der Schriftleitung von *Analytical Chemistry*, der früheren *Analytical Edition of Industrial and Engineering Chemistry*.

Trotz der in den dreißiger Jahren herrschenden wirtschaftlichen Schwierigkeiten ließ sich ein unverkennbarer Aufstieg in der Bewertung analytischer Arbeit erkennen. Mikroanalytiker und Leiter analytischer Abteilungen hatten in dem besprochenden Zeitraum genügend Ansehen erworben, um durchsetzen zu können, daß ihnen eine entscheidende Stimme bei auszuführenden Untersuchungen eingeräumt wurde. Die

Möglichkeit, im Rahmen der Gesamtorganisation an der Festlegung der Problemstellung teilzunehmen, wichtige Einzelheiten der Probenahme, Bereitung und Packung der Proben vorzuschreiben, hat analytischen Abteilungen zwecklose Arbeit erspart und die Möglichkeit gegeben, der Allgemeinheit und ihrem eigenen Ansehen durch wirksamere Unterstützung von Kontrolle und Forschung zu dienen. Von diesem Tatbestand kann man sich beim Besuch der Laboratorien führender Firmen und Forschungsinstitute überzeugen, die heute die analytische Abteilung als gleichwertigen Teil der gesamten Arbeitsgemeinschaft anerkennen und auch für den entsprechenden ökonomischen Ausgleich Sorge tragen.

Die angeführten äußerlichen Änderungen scheinen fast zu einschneidend, um sie auf die Einführung mikrochemischer Methoden zurückführen zu können. Deren Einfluß wird aber durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß die Mikroarbeit oft eine so gründliche Revision der gewählten Makromethode nötig macht, daß Mikroanalytiker nicht selten der Illusion verfallen sind, prinzipiell neue Verfahren entwickelt zu haben. Die für den Erfolg erforderliche kritische Einstellung und besonnene „chemische Asepsis" beim Arbeiten erzwangen eine Auslese, und es ist wohl nicht verwunderlich, daß der Mikroanalytiker auf Grund seiner Fähigkeit, spezielle Probleme bearbeiten zu können, die traditionelle Bescheidenheit des Analytikers aufgab und zuweilen aufgeben mußte, um in die Lage zu kommen, jene Voraussetzungen zu schaffen, die die Lösung seiner Aufgabe möglich machten.

Der Übergang zur Mikroarbeit macht es oft nötig, selbst die einfachsten Teilaufgaben der chemischen Analyse einer kritischen Nachprüfung zu unterziehen. Den dabei gewonnenen Erfahrungen danken wir unter anderem die Erkenntnis, daß es wohl sehr wünschenswert ist, die theoretischen Grundlagen der benutzten Operationen und Reaktionen zu verstehen, daß aber die theoretische Einsicht in der Regel nicht ausreicht, um mehr als allgemeine Richtlinien zur Verbesserung alter oder zur Ausarbeitung neuer Methoden zu bieten. Um präzise und genaue Resultate zu erzielen, muß die theoretische Kenntnis mit kritischer Empirik verbunden werden, die ganz im Sinne *Emich*s das Experiment als einzigen Schiedsrichter anerkennt. Die Rückwirkung mikrochemischer Revisionsarbeit auf Unterricht und Praxis in analytischer Chemie hat zweifellos gelegentlich und an verschiedenen Orten Chemiker herangezogen, die voll ausgerüstet sind, um den in Zukunft auftauchenden Problemen erfolgreich zu begegnen.

Das neugewonnene Ansehen der analytischen Chemie ist natürlich auch dem Umstand zu verdanken, daß Forschung und industrielle Kontrolle immer höhere Anforderungen an die Empfindlichkeit analytischer Arbeit stellen müssen, denen man in vielen Fällen nur durch den Übergang zur Mikromethodik gerecht werden konnte. Trotz Einführung schneller

physikalischer Kontrollverfahren und automatischer Registrierung wurde während des zweiten Weltkrieges doch die Erfahrung gemacht, daß das Tempo des Studiums des Kernzerfalles und der damit verbundenen Probleme durch die Leistungsfähigkeit der analytischen Abteilungen bestimmt war. Gewaltige Lücken des chemischen Wissens mußten in Eile gefüllt werden, und Mikromethoden aller Art mußten zum Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie zur Reindarstellung von Mikrogrammengen synthetischer Elemente herangezogen werden. Die aus dieser Erfahrung gezogene Lehre mag daran teilhaben, daß nicht nur Mikroverfahren nun zum normalen Rüstzeug der Forschung gerechnet werden, sondern daß auch die analytische Arbeit — wenn auch mit starker Betonung der automatischen Kontrolle — ihrer grundlegenden Bedeutung gemäß bewertet wird. Es scheint, daß *Friedrich Emich* eine Entwicklung ausgelöst hat, die nicht mehr aufzuhalten ist und die — zum Guten oder zum Bösen — noch eine weitere reiche Ernte verspricht.

A. A. Benedetti-Pichler

Laboratoire de Recherches micro-analytiques, 11, rue Pierre Curie, Paris, 5e

A l'aube de la micro-analyse

Par

Clément Duval

(Reçu le 13 mai 1960)

Il y a cent ans naissait à Graz, le pionnier de la micro-analyse, *Frederic Emich* dont les travaux ont été rappelés élogieusement notamment par *Benedetti-Pichler*[1,21]. C'est en 1899 que ce savant prononça dans son discours inaugural comme Recteur de la Technische Hochschule de Graz, les considérations personnelles qui devaient conduire au vocable que nous désignons actuellement par microchimie. Ces considérations devaient être ensuite précisées dans le Lehrbuch der Mikrochemie[2]. Nous ne voulons pas recommencer une fois de plus — ce serait d'ailleurs les paraphraser — les éloges prononcés à l'occasion du premier congrès international tenu à Graz du 2 au 6 juillet 1950 et qui ont laissé un souvenir impérissable dans le coeur d'une cinquantaine de Français. Notre but est tout autre. Ayant lu récemment un certain nombre d'ouvrages des XVII^{e} et XVIII^{e} siècles contenus dans la grande bibliothèque de la Faculté de Pharmacie de Paris, nous avons voulu faire œuvre d'historien et rechercher si *Emich* avait des précurseurs.

Ce ne fut pas toujours un travail facile si l'on veut s'en tenir à une intégrité absolue, car les titres de certains ouvrages célèbres à leur époque comme ceux de *Sage*[22], de *Macquer*[23], de *Brongniart*[17], de *Chaptal*[24], portent des titres trompeurs et ne mentionnent pas de caractères analytiques dans le sens que nous leur donnons aujourd'hui. De plus certains inventeurs gardaient parfois devers eux leur découverte pendant plus de 20 ans ou n'en faisaient part à des amis que dans des correspondances privées. Beaucoup de réactions qualitatives se sont transmises par les «démonstrateurs de chymie» sans que l'on puisse connaître véritablement l'auteur initial.

Un fait est assuré: les travaux antérieurs à *Emich* sont relatifs à l'analyse qualitative, à la recherche des traces, aux réactions à la touche, à l'examen sous le microscope, aux essais pyrognostiques. Il fallut

attendre, en effet, la construction des microbalances, l'invention des baguettes filtrantes et des béchers-filtres pour récolter et manipuler les précipités sans pertes, tout cela à la gloire d'*Emich*. On doit sans doute faire une petite exception pour une méthode de dosage de l'or par *Goldschmidt*[3] dans de très petits boutons de coupellation en mesurant leur diamètre sous le microscope et trouvant leur poids en les supposant sphériques et homogènes et connaissant la densité du métal. Cette méthode devait être généralisée plus tard au dosage des traces de zinc et de mercure, recueillies après sublimation, dans des tubes capillaires.

Recherches qualitatives à la touche

On a coutume de dater la première réaction à la touche de l'observation de *Pline le Jeune* qui reconnaissait le fer dans le vert-de-gris, dans les encres, dans le vinaigre, grâce à la coloration noire donnée sur un papyrus imprégné de tannin de chêne *(Nierenstein*[14]*)*. Nous avons parcouru la partie chimique et minéralogique des œuvres de *Pline* pour y trouver d'autres rapports analogues, mais sans succès. D'ailleurs, *Boyle*[25] que nous allons rencontrer à maintes reprises, utilisait des galles pulvérisées et il semble bien être le premier à préparer des indicateurs végétaux: tournesol, violette, chou rouge, bois de Brésil, fustet, feuilles de chêne, pétales de rose, myrobolam. Par contre, on savait à son époque que la partie colorante de l'indigo n'était pas sensible à «l'impression des acides», mais *Descroizilles* devait découvrir la décoloration de cette substance par le chlore et l'utiliser comme indicateur (d'après *C. Duval*[20]). *Bergman*[26] préconisa le test du curcuma pour déceler l'ammoniac. Toutes ces réactions colorées devaient être utilisées moins de 100 ans plus tard pour effectuer les premières titrimétries; elles ont contribué à faire une distinction nette entre les acides et les bases. Dès avant 1750 on savait reconnaître l'hydrogène sulfuré à l'aide du sucre de Saturne (sous-acétate de plomb). Ce gaz qui devait être nettement isolé par *Scheele*, n'était pas encore caractérisé chimiquement mais *Boyle* en utilisait quelques bulles pour déceler le mercure, l'étain, le plomb et le cuivre par leurs précipités colorés, dès 1685, comme le rappelle *Szabadvary*[15]. Ce même *Boyle* connaissait la coloration bleue de l'eau céleste; il décelait l'argent en solution par l'acide chlorhydrique tandis que *Boerhaave*[11] dès 1735 signalait que le cuivre était déplacé de ses sels par le fer et que *Neumann*[10] connaissait l'insolubilité du chlorure et du sulfate de plomb; suivant la réaction inverse de *Pline*, il proposa de reconnaître le tannin passant des tonneaux de chêne dans le brandy avec des sels de fer. *Bergman*[26] savait différencier par l'acide chlorhydrique les deux valences du mercure. *Black*[12] décelait l'arsenic par chauffage; il avait remarqué la fumée blanche d'anhydride arsénieux, l'union au soufre pour donner du réalgar et de l'orpiment, la combinaison avec le cuivre qu'il blanchit. Le bleu de Prusse fut

découvert par *Dippel*[27] de Berlin en 1710 et étudié surtout par *Macquer*. *Bergman*[26] en fit dériver le ferrocyanure de potassium (alcali philosophique), réactif du fer (bleu), du cuivre (rouge-brun), du zinc (blanc); c'est à cette occasion que le fer a été reconnu dans le sang des animaux. L'action du gaz carbonique sur l'eau de chaux paraît avoir été signalée par *Boulduc* en 1669, tandis que le calcium était reconnu par *Glauber*[30] dans les eaux minérales, en sulfate insoluble. Certains auteurs lui attribuent quelques années avant *Andreas Cassius* (1632) la découverte (d'ailleurs non publiée) du pourpre colloïdal.

Plus tard, lorsque *Scheele*, en 1776, eut découvert l'acide oxalique en oxydant le sucre par l'acide nitrique, il remarqua qu'il pouvait servir de réactif au calcium. Comme je l'ai rappelé dans un autre article[20], *Descroizilles* distinguait les sels de potassium des sels de sodium par l'emploi du chlorure de platine et le plomb incorporé par fraude dans les cidres, grâce au précipité noir donné par le foie de soufre; c'est pour avoir imaginé cette réaction que *Descroizilles* fut «condamné à trois francs d'amende envers le Roy et défense de récidiver sous plus grande peine». Ce même *Descroizilles* fabriquant dans son usine des environs de Rouen, du chlorure stanneux servant comme mordant, remarqua que l'étain anglais contenait 1/756 d'arsenic et non pas de charbon comme on le croyait jusqu'alors. Sa recherche qualitative se faisait: 1° grâce à l'odeur d'ail caractéristique par chauffage, 2° en empoisonnant un chat qui avait le malheur de rôder dans le voisinage...

Voici quelques remarques d'observation rapportées par *Chaptal* qui n'étaient pas dénuées d'esprit critique: 1° si dans quelques cas, on obtient de l'acide carbonique en brûlant du gaz hydrogène, c'est que ce gaz contient du carbone en dissolution; le gaz hydrogène qu'on extrait du mélange d'acide sulfurique et de fer tient plus ou moins de carbone en dissolution parce que le fer en contient plus ou moins, 2° en distillant du nitrate d'ammonium, il retire du gaz nitrogène (l'azote), ce qui est faux; il a raté la découverte de l'oxyde azoteux et il trouve dans le récipient plus d'eau que n'en contenait le sel employé; il n'existe plus d'ammoniac après l'opération et l'eau du récipient est légèrement chargée d'un peu d'acide nitrique; 3° il rapporte qu'il s'est assuré à Montpellier que l'eau des pluies d'orage était plus mélangée que celle des pluies douces, que l'eau qui tombe la première est moins pure que celle qui vient après quelques heures ou quelques jours, que l'eau qui tombe par le vent du Sud contient du sel marin tandis que celle qui est produite par un vent du Nord n'en contient pas un atome, 4° voici enfin la découverte humoristique sinon tragique de la découverte du gaz tonnant: On peut respirer le gaz hydrogène sans danger et l'on a vu, il y a quelques années à Paris, l'infortuné *Pilâtre du Rozier* en remplir ses poumons et l'enflammer lors de l'expiration ce qui formait un jet de flamme très

curieux. On lui opposa... que le gaz hydrogène était mêlé d'air atmosphérique; l'intrépide physicien répondit à l'objection en mêlant à ce gaz très pur un neuvième d'air atmosphérique; il respira ce mélange à l'ordinaire, mais lorsqu'il voulut l'enflammer, il se fit une explosion si terrible qu'il crut avoir les dents emportées.

Essais pyrognostiques

C'est *Marggraf*[13] en 1757 qui distingua la soude de la potasse d'après la coloration de flamme, puis, un peu plus tard, le strontium par la couleur carmin, le calcium par la couleur orange, le lithium par la couleur rouge. Divers auteurs parlent du magnésium, mais, en réalité, il s'agit du manganèse (les deux mots sont formés par anagramme) et *Gahn*, en 1774, par fusion sur le charbon, au chalumeau, obtint un bouton de manganèse métal.

Rouelle[9] signale dans son cours au Jardin du Roy (Jardin des Plantes) que le nitrate de cuivre donne une flamme bleu-vert en brûlant sur des charbons. *Bergman*[26] a fait la distinction entre zone oxydante et zone réductrice du chalumeau et c'est assurément *Lavoisier* qui remplaça dans cet appareil l'air par l'oxygène. *Gahn*[28] a préconisé des fondants comme le borax et le sel de phosphore pour faire des perles; il connaissait la coloration que le cobalt leur communiquait. Il eut l'idée d'utiliser un fil ou une cuiller de platine. D'ailleurs *Landauer*[18] a établi depuis longtemps les mérites respectifs des inventeurs du chalumeau.

Essais sous le microscope

C'est assurément *Marggraf*[13] qui a proposé le microscope en analyse qualitative, ce qui lui a permis, par la forme de ses cristaux, de reconnaître le sucre dans la betterave. On sait que *Raspail*[31] proposa un système d'analyse qualitative et j'ai pris comme devise en exergue du Traité de Microanalyse minérale, sa phrase célèbre: «L'art d'opérer en petit n'est pas seulement un art économique, c'est un art méthodique». Je crois que ce sont là des paroles de précurseur. *Teichmann* en 1853 reconnaissait le sang dans une tache grâce à la formation d'hémine et *Schiff* en 1859 prenait le carbonate d'argent pour déceler l'acide urique dans l'urine. *M. Hillis*[19] dans son histoire de la micro-analyse rappelle la plupart de ces faits, ainsi que *Welcher*[16] en déformant malheureusement les noms propres. De son côté, *Serturner*[5] s'est servi d'une forte loupe pour l'examen de l'opium et de la morphine comme l'indique une étude générale de *Harms*[7].

Recherches diverses

L'idée de la pierre de touche (lydite) semble remonter aux Lydiens, 500 ans avant J. C. et *Agricola* possédait le jeu d'alliages en aiguilles renfermant vingt-trois parties d'argent pour une d'or jusqu'à vingt-trois

d'or pour une d'argent, dont nous avons fait dériver le système pondéral du carat.

En 1909, *Krulla*[34] commença ses études sur la capillarité des différents sels dans le papier-filtre, étude que devait reprendre plus tard *Goppelsröder*[35] pour conduire à nos techniques modernes de chromatographie ascendante.

Shindler[36] nous rappelle la découverte de l'ampoule à décantation. La première burette pour titrimétrie fut inventée par *Descroizilles*[20] pour doser l'hypochlorite libre dans une liqueur de blanchiment pour coton. C'est *Gay-Lussac* qui introduisit la première pipette de 2,5 ml comme le rappelle *Jouniaux*[4].

Il est intéressant de connaître la précision avec laquelle les analyses quantitatives étaient faites avant 1800. Ainsi, *Berthollet*, en 1784 indique le rapport 807/193, soit 4,18 au lieu de 4,66 pour N/H dans l'ammoniac; la difficulté pour manipuler les gaz était encore très grande. Dans l'analyse du carbonate de calcium, *Givanetti*, cité par *Chaptal*[24] trouve 40,6 au lieu de 44 comme poids moléculaire du gaz carbonique et 1,88 au lieu de 1,78 pour le rapport $CaCO_3/CaO$.

Signalons pour terminer, cette pensée de notre illustre *Chaptal* qui pressentait l'avenir de la microgravimétrie: «Il est nécessaire de pourvoir un laboratoire de balances d'une précision rigoureuse car le chymiste qui n'opère que sur de petites pesées doit retrouver par la rigueur de ses opérations et l'exactitude de ses appareils des résultats comparables avec ceux des travaux en grand».

Résumé

L'auteur rappelle un certain nombre de découvertes notamment des XVII^e et XVIII^e siècles ayant conduit à des tests microchimiques encore utilisés de nos jours. Les découvertes géniales d'*Emich* prennent ainsi, par contraste, plus de valeur; son œuvre est véritablement celle d'un pionnier.

Zusammenfassung

Eine Reihe von Entdeckungen, insbesondere des 17. und 18. Jahrhunderts, werden angeführt, die zu mikrochemischen Reaktionen geführt haben, die auch heute noch in Anwendung stehen. Die genialen Entdeckungen *Emichs* erwiesen sich als noch wertvoller; sein Werk ist in Wahrheit das eines Pioniers.

Summary

The author calls attention to a certain number of discoveries, notably of the 17th and 18th centuries, which have led to microchemical tests still in use today. The brilliant discoveries of *Emich* therefore acquire more value by contrast. His work is really that of a pioneer.

Bibliographie

[1] *A. A. Benedetti-Pichler*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 226 (1940).
[2] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie, 2e Ed. Munich: Bergmann. 1926.
[3] *V. Goldschmidt*, Z. analyt. Chem. **16**, 434 (1877).
[4] *A. Jouniaux*, Les origines françaises de la chimie analytique. Paris: Hermann. 1938.
[5] *F. W. Serturner*, Gilberts Annalen der Physik **55**, 120 (1817).
[6] *A. A. Benedetti-Pichler*, Fortschritte der Mikrochemie. Leipzig et Vienne. 1928.
[7] *H. Harms*, Apothek. Ztg. **46**, 1454 (1931).
[8] *R. G. Neville*, Isis. **46**, 438 (1958).
[9] *H. M. Rouelle*, Tableau de l'analyse chimique ou Procédés du cours de Chymie. Paris: De Vincent. 1774.
[10] *K. Neumann*, Phil. Trans. Roy. Soc. London **1725**.
[11] *H. Boerhaave*, Elements of Chemistry **2**, 870 (1735).
[12] *J. Black*, Lectures on the Elements of Chemistry. Edinburg. 1803.
[13] *A. S. Marggraf*, Chymische Schriften. Berlin. 1767.
[14] *M. Nierenstein*, Isis. **16**, 439 (1931).
[15] *F. Szabadvary*, Talanta **2**, 156 (1959).
[16] *F. J. Welcher*, J. Chem. Education **34**, 389 (1957).
[17] *A. L. Brongniart*, Tableau analytique des combinaisons et des décompositions de différentes substances. Paris: Gueffier. 1778.
[18] *J. Landauer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 898 (1893).
[19] *M. Hillis*, J. Chem. Education **22**, 348 (1945).
[20] *C. Duval*, Chim. analytique **33**, 196, 228 (1951).
[21] *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **36/37**, 17 (1951).
[22] *B. G. Sage*, Analyse chimique et concordance des trois règnes. Paris: Imprimerie royale. 1786.
[23] *M. Macquer*, Dictionnaire de Chymie, 2e Ed. Paris: Imprimerie de Monsieur. 1778.
[24] *J. A. Chaptal*, Elemens de Chymie. Trois volumes. Paris: Deterville. 1796.
[25] *R. Boyle*, Philosophical Works. Tome 3. Londres: 1725. p. 506.
[26] *T. O. Bergman*, Nov. Act. Upsal. 1767.
[27] *J. C. Dippel*, Miscell. Berolinensia. Berlin: 1710.
[28] *J. G. Gahn*, Über die Anwendung des Lötrohres. 1774.
[29] *S. Boulduc*, d'après *H. Kopp*, Geschichte der Chemie. Tome 2. Braunschweig: Vieweg. 1844. p. 218.
[30] *J. R. Glauber*, Opera Omnia. Amsterdam: 1661.
[31] *F. V. Raspail*, Nouveau système de Chimie organique. Paris: 1833.
[32] *L. Teichmann*, Z. ration. Medizin **3**, 375 (1853).
[33] *H. Schiff*, Ann. Chem. **109**, 192 (1859).
[34] *R. Krulla*, Z. physik. Chem. **66**, 307 (1909).
[35] *F. Goppelsröder*, Z. analyt. Chem. **7**, 195 (1868).
[36] *H. Shindler*, J. Chem. Education **34**, 528 (1957).

Aus dem Mikrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden

Ultramikrobestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen mit Einwaagen von höchstens 0,5 mg*

Von

Günther Gutbier und **Max Boëtius**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. November 1959)

Seit einigen Jahren sind verschiedene Mikrochemiker bemüht, die Methoden der Mikroanalyse weiter zu verfeinern zu sog. „Ultramikroverfahren". Das heißt also, es wird versucht, genaue, exakte Analysen mit geringsten Substanzmengen auszuführen. Da sich diese Weiterentwicklung der Mikroanalyse zur Ultramikroanalyse noch im Anfangsstadium befindet, ist es verständlich, daß die Zahl der Veröffentlichungen noch recht gering ist. Darunter befassen sich auch einige Arbeiten mit der Bestimmung des Stickstoffs[1–5]. Im folgenden wird eine Ultramikrobestimmung beschrieben, die es gestattet, mit Substanzmengen von 0,1 bis 0,5 mg den Stickstoff organischer Verbindungen quantitativ zu bestimmen.

Die Methode arbeitet nach dem Prinzip von *Dumas*.

Die *Apparatur* stellt eine verkleinerte Pregl-Apparatur dar, das heißt, sie besteht aus dem Azotometer, dem Verbrennungsrohr, und dem Kohlensäureentwickler. In die Ultramikroapparatur wurde zusätzlich ein Kohlensäureregler zwischen das Verbrennungsrohr und den Kohlensäureentwickler eingebaut.

Das Azotometer wurde von der Firma VEB Glasinstrumenten- und Laborbedarf, Frauenwald/Thür., angefertigt. Es entspricht in seiner äußeren Form dem Preglschen Azotometer. Das Meßbereich ist aus einem Kapillarrohr von etwa 1,05 mm lichter Weite gefertigt. Die Teilstrichabstände betragen etwa 1 mm und jeder Teilstrich entspricht einem Volumen von 0,001 ml. Das Fassungsvermögen des Azotometers beträgt 0,4 ml.

---

* Aus der Dissertation *G. Gutbier*, Dresden 1959. Vortrag zur analytischen Arbeitskonferenz 1. bis 9. September 1959 in Prag.

Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

Das Verbrennungsrohr aus Supremaxglas ist 400 mm lang und hat eine lichte Weite von 5 mm. Etwa 10 mm vor dem Ende des Verbrennungsrohres ist ein seitliches, rechtwinklig abgebogenes Einleitungsrohr angeschmolzen, dessen Gesamtdurchmesser ebenso wie der Schnabel des Verbrennungsrohres 3 bis 4 mm beträgt.

Die Füllung des Verbrennungsrohres erfolgt nach Angaben von *Pregl* mit 1 bis 2 mm langem Kupferoxyd-, Kupfer- und wieder Kupferoxyddraht, und zwar je $^1/_3$ der Länge des Verbrennungsofens, so daß die Länge der Rohrfüllung mit der Länge des Ofens übereinstimmt. Diese bleibende Rohrfüllung wird durch einen Asbestpfropfen fixiert.

Ein sehr wichtiger Teil der Apparatur ist der Kohlensäureregler, mit dessen Hilfe die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases eingestellt und gleichzeitig die Menge des Kohlendioxyds dosiert wird. Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß die Richtigkeit der Analysenergebnisse von der genau dosierten Kohlensäuremenge abhängig ist. Da das Kohlendioxyd nicht absolut luftfrei ist, werden die geringen darin enthaltenen Luftmengen im Ultramikroazotometer erfaßt und gemessen, was bei einem gewöhnlichen Mikroazotometer nicht der Fall ist. Die Dosierung der Kohlensäuremenge ist daher unbedingt erforderlich, damit ein reproduzierbarer Blindwert erhalten wird. An Hand der Abb. 1 soll die

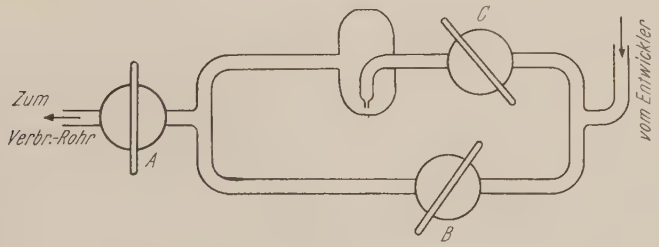


Abb. 1. Kohlensäureregler

Arbeitsweise des Kohlensäurereglers kurz beschrieben werden: *A*, *B*, *C* stellen gut schließende Kapillarhähne dar. Bei geschlossenem Hahn *B* und voll geöffnetem Hahn *A* wird mit Hilfe des Hahnes *C* eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit eingestellt, die am Blasenzähler beobachtet werden kann. Wir haben den Kohlensäurestrom so geregelt, daß im Azotometer etwa 2 Blasen in 3 Sekunden erscheinen. Da die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases, also die Stellung des Hahnes *C*, nicht geändert werden darf, würde bei diesem Kohlensäurestrom das „Luftfreispülen" der Apparatur zu Beginn der Verbrennung sehr viel Zeit in Anspruch nehmen. Aus diesem Grunde ist der Weg über den Hahn *B* eingefügt worden. Durch Öffnen dieses Hahnes wird in etwa 1 Minute

die gesamte Apparatur luftfrei gespült. Nach Schließen von *B* gibt der Hahn *C* den Weg nur noch für die eingestellte Kohlensäuremenge frei.

Als Kohlensäurequelle diente bei unseren Versuchen eine mit Trockeneis gefüllte Thermosflasche. Durch das aufgesetzte Quecksilberventil, wie es von *Hershberg* und *Wellwood*[6] beschrieben wird, ist es möglich, einen konstanten Kohlensäurestrom von etwa 20 mm Hg-Säule zu entnehmen.

Ausführung der Bestimmung

Vor Beginn der Analysenserien ist es unbedingt notwendig, den Blindwert in etwa 2 Leerverbrennungen zu bestimmen. Dazu wird das Verbrennungsrohr mit einer bestimmten Menge der beweglichen Füllung, feinem Kupferoxyd, beschickt. Gleiche Anteile von Kupferoxyd müssen auch später bei Serienanalysen verwendet werden. Nachdem die Apparatur zusammengestellt ist, wird sie luftfrei gespült. Dann wird bei eingestellter Spülgasgeschwindigkeit die bewegliche Füllung 5 bis 6 Minuten durchgeglüht und anschließend bis zur 12. Minute mit Kohlensäure gespült. Das im Azotometer aufgefangene Luftvolumen (Blindwert) wird, nachdem das Azotometer in einen temperierten Raum gebracht wurde, nach 5 Minuten abgelesen. Dieser Leerwert ist später von jeder Bestimmung abzuziehen.

Der Blindwert kann durch eine Vorbehandlung des Kupferoxyds beträchtlich verringert werden. Beim Abkühlen frisch geglühten Kupferoxyds werden beachtliche Luftmengen adsorbiert, die dann beim Erhitzen im Verbrennungsrohr wieder in Freiheit gesetzt und vom Spülgas in das Azotometer gebracht werden. Glüht man den Tagesbedarf an feinem Kupferoxyd und läßt es unter Kohlensäuredruck erkalten, so kann keine Adsorption von Luft stattfinden. So war es möglich, den Blindwert von 0,04 ml auf 0,005 bis 0,006 ml zu senken.

Vor Beginn der Analyse wird die eingewogene Substanz in der üblichen Art mit Kupferoxyd durchmischt und in das Verbrennungsrohr gespült. Die Verbrennung erfolgt wie eben angegeben, wobei der Kohlensäurestrom *nicht* unterbrochen wird. In etwa 5 bis 6 Minuten ist die Zerstörung der organischen Substanz beendet. Bis zur 12. Minute wird mit Kohlendioxyd weiter gespült. Gewöhnlich sind in der 9. bis 10. Minute wieder Mikroblasen erreicht. Nach Abstellen des Azotometers im temperierten Raum wird 5 Minuten später die Ablesung vorgenommen. Vom abgelesenen Volumen sind der Blindwert und die von *Pregl* angegebenen 2% des Restvolumens abzuziehen. Die Berechnung erfolgt auf die bekannte Weise.

Wie die nachfolgenden Ergebnisse zeigen, konnte auch bei dieser Ultramikrobestimmung die Fehlergrenze von + 0,3 bis — 0,1% eingehalten werden.

Tabelle 1. Testanalysen

Testsubstanz	% N_2 ber.	mg Einwaage	% N_2 gef.
Phenacetin.....	7,82	0,239	8,08
		0,469	7,79
		0,354	7,75
		0,416	8,02
		0,258	7,85
		0,343	7,84
Acetanilid	10,35	0,488	10,33
		0,315	10,59
		0,441	10,67
		0,341	10,28
Azobenzol	15,38	0,391	15,37
		0,364	15,31
		0,299	15,36
		0,405	15,38
		0,436	15,41
		0,272	15,65
p-Nitranilin	20,28	0,459	20,51
		0,330	20,24
		0,373	20,24
		0,309	20,39
		0,340	20,30
		0,475	20,39

Abschließend sei noch eine Bemerkung zur Handhabung des Ultramikroazotometers gestattet. Infolge der geringen lichten Weite des Meßbereiches steigt der größte Teil der Stickstoffblasen, besonders wenn diese im Verlaufe der Verbrennung größer werden, nicht von selbst im Kapillarteil auf. Sie sammeln sich zu einer größeren Blase an der Übergangsstelle vom erweiterten Teil des Azotometers zum kapillaren Meßbereich an. Vor Ablesung des Stickstoffvolumens ist es zunächst notwendig, alle Blasen zu einer einzigen zu vereinigen. Durch kurzes Öffnen des Trichterhahnes fließt ein Teil der im Trichter befindlichen Lauge in das Azotometer zurück und nimmt die im Meßbereich befindlichen Stickstoffblasen mit nach unten. Dort vereinigen sie sich mit der Hauptmenge zu einer einzigen Blase. Durch Heben des Niveaugefäßes und nochmaliges Öffnen des Trichterhahnes wird die ganze Gasmenge in den oberen Teil des Meßbereiches gedrückt, wobei man etwas achthaben muß, daß nicht ein Teil des Stickstoffvolumens ins Freie entweicht.

Die Einwaagen für diese Ultramikrobestimmung wurden auf der Mikrowaage der Firma P. Bunge, Hamburg, Modell 25 DK (Dampoeck) durchgeführt. Die ruhige und genaue Arbeitsweise dieser Waage erlaubt zuverlässige Wägungen, die den Erfolg der Bestimmung garantierten.

Zusammenfassung

Es wird eine Ultramikrobestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen beschrieben. Die Bestimmung arbeitet nach der volumetrischen Methode von *Dumas*. Die dazu verwendete Apparatur ist eine verkleinerte Pregl-Apparatur. Durch Einschalten eines Kohlensäurereglers, der näher beschrieben wird, ist es möglich, einen konstanten Blindwert zu erhalten. Die Einwaagen bis höchstens 0,5 mg wurden auf einer Mikrowaage der Firma P. Bunge, Hamburg, durchgeführt. Die Fehlerabweichungen konnten auch bei dieser Ultramikromethode in den Grenzen von + 0,3 bis —0,1% gehalten werden.

Summary

A method is given for an ultramicro determination of nitrogen in organic compounds. The determination is based on the volumetric method of *Dumas*. The apparatus employed is a scaled-down *Pregl* apparatus. By inserting a CO_2-regulator, which is described in more detail, it is possible to obtain a constant blank. The samples (maximum 0.5 mg) were weighed on a microbalance made by P. Bunge, Hamburg. The error fluctuations even in this ultramicro procedure can be kept within the limits of + 0.3–0.1%.

Résumé

Description d'un ultra-microdosage de l'azote dans les combinaisons organiques. La détermination est effectuée d'après la méthode volumétrique de *Dumas*. L'appareil utilisé à cette fin est un appareil de *Pregl* de dimensions réduites. En intercalant un dispositif de réglage de l'anhydride carbonique, qui est décrit en détail, il est possible de maintenir la constance de l'essai à blanc. Les pesées, atteignant au plus 0,5 mg, sont effectuées sur une microbalance de P. Bunge, Hambourg. Même pour cette ultra-microméthode, les limites d'erreur de + 0,3% à 0,1% restent toujours respectées.

Literatur

[1] *W. Kirsten* und *B. Wallberg-Olausson*, Analyt. Chemistry **23**, 927 (1951).
[2] *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **26**, 1097 (1954).
[3] *W. J. Kirsten* und *B. W. Grunbaum*, Analyt. Chemistry **27**, 1806 (1955).
[4] *W. J. Kirsten*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 836.
[5] *J. A. Kuck* und *P. L. Altieri*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 17.
[6] *E. B. Hershberg* und *G. W. Wellwood*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 303 (1937).

Aus dem AEG-Forschungs-Institut-Frankfurt

Zur Spurenanalyse sehr reinen Siliciums*

Von

Franz A. Pohl und **Willi Bonsels**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. November 1959)

Die elektrischen Eigenschaften von Silicium als Halbleitersubstanz werden von sehr geringen Gehalten an Verunreinigungen stark beeinflußt. Unsere Kenntnis über deren spezifische Wirkung mit Ausnahme einiger Elemente der III B- und V B-Gruppe ist hierbei noch sehr gering. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Verunreinigungen im Silicium bereits in Konzentrationen elektrisch wirksam sind, die weit unter der Empfindlichkeit bisher üblicher Methoden liegen. Bereits Mengen von 10^{15} bis 10^{13} Fremdatomen pro Kubikzentimeter sind für die Verwendbarkeit des Siliciums für Halbleiterzwecke von ausschlaggebender Bedeutung. Diese Mengen entsprechen bei Elementen mit kleineren Ordnungszahlen Konzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-8}%. Die Steigerung der Empfindlichkeit quantitativer chemisch-analytischer Methoden bis in diese Größenordnungen stößt auf große Schwierigkeiten, die sich mit zunehmender Verminderung der Konzentrationen erheblich steigern und schließlich zu nicht mehr reproduzierbaren Ergebnissen führen.

Wenn es demnach auch mit den heute vorhandenen Mitteln kaum gelingt, bis in die letzten Bereiche noch elektrisch wirksamer Verunreinigungen in den Halbleitersubstanzen mit der chemischen Analyse vorzudringen, so sind doch alle Aussagen, die in der Größenordnung zwischen 10^{-3} bis 10^{-6}% reproduzierbar gemacht werden können, für die Klärung zahlreicher offener Fragen in diesem Gebiet von großer Bedeutung. Die Steigerung der Empfindlichkeit bis in diese Bereiche ist allerdings ebenfalls nur unter Bedingungen möglich, die sich von jenen der bisher üblichen Analyse ganz wesentlich unterscheiden.

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

Allgemeines über die Spurenanalyse von Halbleitersubstanzen

Eine chemische Spurenanalyse besteht in der Regel aus der Probenahme, dem Aufschluß der Probesubstanz, der Trennung der Spuren vom Hauptbestandteil und der darauffolgenden Endbestimmung der Spuren mit einer sehr empfindlichen Methode. Häufig erfordert diese auch noch eine Trennung der angereicherten Spuren voneinander.

Bei fast allen Analysen geht der Probenahme eine Zerkleinerung der Probesubstanz voraus. Keiner der Werkstoffe, aus denen bekannte Zerkleinerungsvorrichtungen bestehen, ist definiert und rein genug, um ihn unter den mechanisch stark beanspruchenden Bedingungen der Zerkleinerung mit hochreinen Substanzen in Berührung bringen zu können. Außerdem ist es nicht möglich, Art und Menge hierbei eingeschleppter Verunreinigungen zu kontrollieren. Die Zerkleinerung der Probe im üblichen Sinne ist aus diesem Grunde bei der Spurenanalyse des Siliciums und ähnlicher Halbleitersubstanzen grundsätzlich zu vermeiden.

Bei Silicium besteht die Möglichkeit, die Probe zwischen zwei gereinigten Teflonplatten durch einen Hammerschlag in mehrere Stücke zu zerkleinern. Sicherer ist es, auch diese Art der Zerkleinerung zu vermeiden und die Probe in der für die Analyse nötigen Menge in einem Stück zu belassen, wie es von uns an anderer Stelle[1,2] bereits beschrieben wurde.

Bei den zur Isolierung der Spuren durchzuführenden chemischen Umsetzungen sind Reagenzien erforderlich, die aber in handelsüblicher Qualität durchwegs wesentlich unreiner sind als Halbleiterstoffe; es gibt kein Reagens des Handels, das unmittelbar bei der chemischen Spurenanalyse von Halbleiterstoffen verwendet werden dürfte. Da in der Regel bei chemischen Umsetzungen vielfache Reagensüberschüsse notwendig sind, ergibt sich die Forderung, daß alle verwendeten Reagenzien mindestens hundertfach reiner sein sollen als die zu analysierende Substanz, damit der Reagensblindwert gering genug ist. In der Regel darf er höchstens ein Zehntel des Analysenmeßwertes betragen. Aus diesem Grunde müssen sämtliche Reagenzien einer Vorreinigung unterworfen werden. Da dies nicht immer möglich ist, scheiden sehr viele, so z. B. alle anorganischen Salze als Reagenzien für die Spurenanalyse von Halbleitern aus. Säuren und organische Lösungsmittel sind in der Regel leichter zu reinigen. Grundsätzlich dürfen nur solche organischen oder anorganischen Reagenzien Verwendung finden, die durch Destillation oder auf ähnliche Weise gereinigt bzw. aus gereinigten Gasen selbst hergestellt werden können.

Eine Ausnahme ist dort möglich, wo so geringe Mengen an Reagens gebraucht werden, daß die darin enthaltenen Verunreinigungen unterhalb der analytischen Empfindlichkeit der Methode liegen.

Da auch ein mit gereinigter Luft versorgtes Laboratorium niemals frei ist von Einschleppungsquellen verschiedener Verunreinigungen, ist die Laboratoriumsatmosphäre bei allen chemischen Operationen zur Spurenanalyse, die eine gewisse Zeit beanspruchen, weitgehend aus-

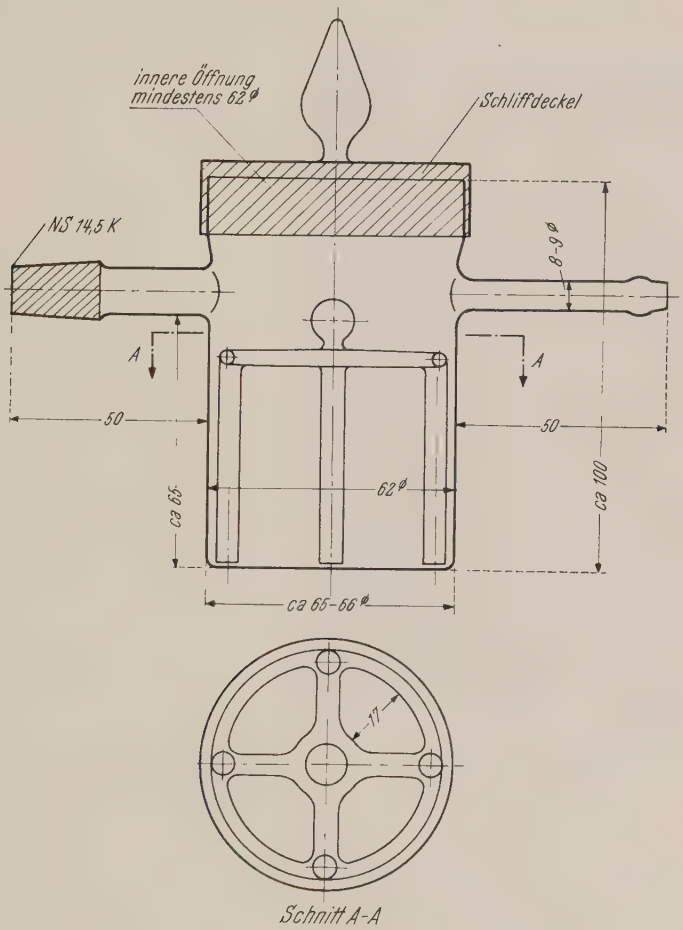


Abb. 1. Quarzapparatur für mikroanalytisches Arbeiten unter Ausschluß der Laboratoriumsatmosphäre

zuschließen. Wir führen daher solche Operationen in einer Vorrichtung aus Quarzglas nach Abb. 1 durch. Diese Vorrichtung hat oben eine weite Schlifföffnung zum Einbringen von Quarzspitzröhrchen, die die Lösungen enthalten. Seitlich ist ein engeres Rohr zum Einleiten eines inerten Gases und gegenüber ein weiteres Rohr mit Schliff zum Abführen der Dämpfe

angebracht. Die Vorrichtung wird elektrisch mit Hilfe eines Heizblocks und Quarzstrahlers, wie Abb. 2 zeigt, auf Temperaturen zwischen 20 und 400° C regelbar erhitzt, womit die Geschwindigkeit der Reaktion bzw. Verdampfung gesteuert werden kann. Alle Gefäße und Geräte, die mit den Lösungen oder Dämpfen der Probesubstanz oder der Reagenzien in Berührung kommen, müssen aus Quarz, Platin, Polyäthylen, Teflon oder ähnlichen Werkstoffen hergestellt sein.

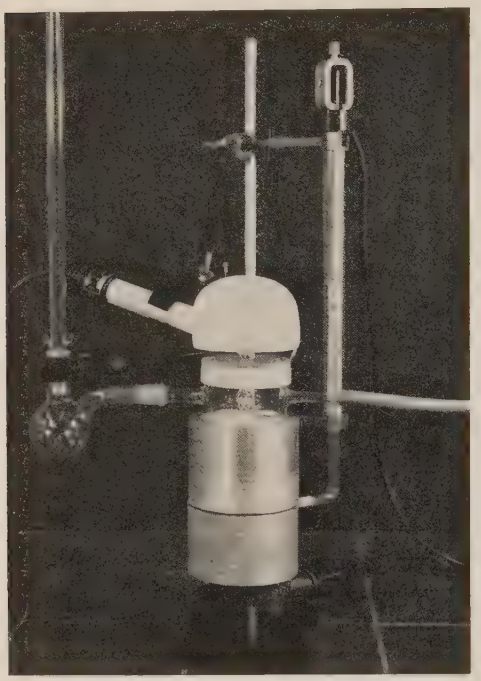


Abb. 2. Quarzapparatur nach Abb. 1 in der praktischen Anwendung

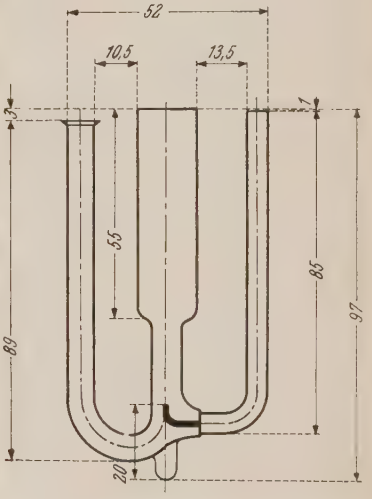


Abb. 3. Polarographische Mikrozelle zum Kathodenstrahlpolarographen K 1000 für Volumina von 0,1 ml aufwärts

Die Spurenanalyse des Siliciums

Unter Berücksichtigung dieser allgemeinen Gesichtspunkte haben wir eine spurenanalytische Bestimmungsmethode für die Elemente Blei, Cadmium, Eisen, Indium, Kupfer, Nickel, Thallium, Wismut und Zink in reinstem Silicium ausgearbeitet, deren Einzelheiten sich aus der unten angegebenen Arbeitsvorschrift ergeben. Für die polarographische Endbestimmung verwendeten wir den Kathodenstrahlpolarographen K 1000 der Firma Southern-Instruments. Die bei diesem Gerät vorhandene polarographische Zelle ist für Volumina von 1 ml aufwärts verwendbar. Für die nach unserer Methode anfallenden Volumina von 0,2 ml haben wir die Zelle gemäß Abb. 3 modifiziert.

Arbeitsvorschrift

Reagenzien

Perchlorsäure p. a., konz. (aus dem Handel);

Salpetersäure p. a., im Quarzapparat zweimal redestilliert;

Flußsäure 40% p. a., im Platinapparat zweimal redestilliert, in Polyäthylen aufbewahrt;

Salzsäure p. a., im Quarzapparat einmal redestilliert, zirka 7-n;

Schwefelsäure p. a., konz. (aus dem Handel);

Schwefelsäure, 6-n, aus konz. zubereitet;

Ammoniumhydroxyd, 12-n, hergestellt aus NH_3-Gas und bidest. Wasser in Polyäthylen unter Eiskühlung;

Perhydrol 30% p. a. (aus dem Handel);

Diisopropyläther, redestilliert über NaOH nach Schütteln mit Eisen(II)-sulfatlösung;

Methanol, im Quarzapparat über fester Natronlauge destilliert;

Hydrazinsulfat, 1%ige wäßrige Lösung;

Aluminiumfolie Merck.

Grundlösungen zur Polarographie

Natriumtartratlösung 0,5-m, aus Weinsäure p. a. mit Natronlauge p. a. auf p_H 4,5 mit Glaselektrode titriert;

Ammoniak 6-n, aus selbsthergestelltem Ammoniak 1 : 1 verdünnt;

Ammoniumtartrat 0,5-m in 1-m Ammoniak;

beide Tartratlösungen über Quecksilberkathode elektrolytisch gereinigt.

Probenahme

Man zerkleinert zirka 5 g der Siliciumprobe durch Zerschlagen mit dem Hammer, wie vorher beschrieben, und ätzt die Bruchstücke im Hostaflon- oder Teflonbecher zweimal mit HNO_3 und HF (etwa 1 : 1) zur Entfernung oberflächlicher Verunreinigungen. Nach dem Spülen mit bidest. Wasser und Methanol wird im Trockenschrank kurz getrocknet.

Aufschluß und Verflüchtigung des Siliciums

In einem 50-ml-Platintiegel versetzt man 1 g der getrockneten Siliciumprobe mit 0,5 ml Perchlorsäure, 5 bis 7 ml Salpetersäure, bedeckt und erhitzt in einem sauberen Kunststoffabzug auf 90 bis 100° C mit Hilfe eines temperaturgeregelten Aluminiumheizblockes. Man setzt hierauf tropfenweise in Abständen von etwa 30 Sekunden je nach Heftigkeit der Reaktion insgesamt 15 ml Flußsäure aus einer Polyäthylenpipette zu. Nach Beendigung des Zusatzes und der Reaktion erhöht man nach Abnehmen des Platindeckels allmählich die Temperatur des Heizblockes

auf 150° C zur Verflüchtigung der Säuren und des Siliciumtetrafluorids. Der Aufschluß und die Verflüchtigung beanspruchen insgesamt etwa 1 bis 2 Stunden je nach Größe der Siliciumstücke.

Trennung der angereicherten Spuren durch Mikroextraktion

Zur Vermeidung gegenseitiger Störungen bei der Polarographie trennt man Eisen und Thallium durch Mikroextraktion von den anderen Elementen ab. Der Trockenrückstand im Platintiegel wird hierzu fünfmal mit je 0,2 ml 7-n Salzsäure in ein Quarzspitzröhrchen übergeführt, zur Oxydation des Eisens mit einem Tropfen Perhydrol versetzt und auf der Mikroflamme kurz erwärmt. Nach dem vollständigen Abkühlen setzt man 1 ml Diisopropyläther zu, verschließt mit dem Quarzstopfen und schüttelt 3 Minuten lang. Nach Phasentrennung saugt man den Äther mit Hilfe einer Kapillare und Saugglocke in ein zweites Quarzspitzröhrchen. Den Vorgang dieser Mikroextraktion wiederholt man noch zweimal. Die Äther- und Salzsäurephase bringt man in den beiden Spitzröhrchen in der Apparatur nach Abb. 2 zur Trockne. Zur Zerstörung organischer Substanzen versetzt man die Rückstände mit je einem Tropfen Schwefelsäure und 0,2 ml Perchlorsäure und erhitzt in der gleichen Apparatur zunächst auf 200° C bis zum Verschwinden der Perchlorsäuredämpfe und steigert danach die Temperatur bis über den Siedepunkt der Schwefelsäure.

Polarographische Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink

Der Trockenrückstand der Säurephase im Quarzspitzröhrchen, der keinerlei Säurerückstände mehr enthalten darf, wird mit einer 0,2-ml-Auswaschpipette mit 6-n Ammoniakgrundlösung versetzt. Durch Schwenken benetzt man den unteren Teil des Spitzröhrchens, homogenisiert die Lösung, nimmt sie mit der gleichen Pipette wieder auf und bringt sie in eine mit Anodenquecksilber beschickte Mikrozelle nach Abb. 3 zur Polarographie. Man vertreibt die Luft aus der Lösung, indem man Wasserstoffgas in mäßigem Strom etwa 1 Minute lang hindurchleitet. Der Wasserstoffstrom wird vorher über 6-n Ammoniumhydroxyd geleitet, um ihn mit Ammoniak zu sättigen. Hierauf wird die polarographische Bestimmung bei folgenden Potentialen vorgenommen:

Kupfer	II/0	— 0,42 V
Cadmium	II/0	— 0,70 V
Nickel	II/0	— 0,98 V
Zink	II/0	— 1,27 V

Polarographische Bestimmung von Wismut, Blei, Indium und Zink

Der Trockenrückstand der nach der Mikroextraktion vorliegenden Säurephase einer Paralleleinwaage, der keinerlei Säurerückstände ent-

halten darf, wird mit 0,2 ml Natriumtartratgrundlösung versetzt, homogenisiert und in eine Mikrozelle übergeführt. Nach dem Vertreiben der Luft aus der Lösung mit Wasserstoffgas wird polarographiert. Die Potentiale sind:

Wismut	III/0	— 0,49 V
Blei	II/0	— 0,71 V
Indium	III/0	— 0,82 V
Zink	II/0	— 1,49 V

Polarographische Bestimmung von Thallium und Eisen

Der Trockenrückstand der Ätherphase wird im Quarzspitzröhrchen zur Reduktion mit 3 Tropfen 6-n Schwefelsäure und 1 Tropfen Hydrazinsulfatlösung erwärmt und in der Vorrichtung nach Abb. 2 zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit einem Stückchen (zirka 2 mm^2) Aluminiumfolie versetzt und mit 0,2 ml Ammoniumtartratgrundlösung gelöst, homogenisiert und wieder in die Auswaschpipette aufgesaugt. Nach dem Überführen in Mikrozellen wird bei folgenden Potentialen polarographiert:

Thallium	I/0	— 0,36 V
Eisen	II/0	— 1,39 V

Aufstellung der Eichkurven zur polarographischen Bestimmung

Die Ermittlung der Eichpunkte für die Eichkurven erfolgt nach den für die betreffenden Elemente beschriebenen Arbeitsvorschriften. An Stelle der Einwaagen von 1 g Silicium wird jeweils 100 mg einer als sehr rein ermittelten Siliciumprobe genommen und genau mit den in der Vorschrift angegebenen Reagensmengen behandelt. Zu jeder Einwaage setzt man abgestufte Mengen von 0,1 bis 50 μg der entsprechenden Elemente in Form von 0,01%igen Lösungen mit einer Membranbürette zu. Innerhalb dieser Konzentrationsbereiche beeinflussen sich die Elemente der einzelnen Bestimmungsgruppen nicht, so daß die Elemente einer Bestimmungsgruppe auf einmal zugesetzt werden können.

Die von den Reagenzien verursachten Blindwerte fallen dadurch weg. Es ist daneben jedoch angebracht, die Reagenzien einzeln unter Verwendung größerer Probemengen auf ihren Gehalt an Verunreinigungen zu prüfen. Nach jeder neuen Redestillation eines Reagens ist dessen Blindwert gleichfalls zu prüfen.

Die Genauigkeit der Bestimmungen

Die beschriebene, seit über 2 Jahren in unserem Laboratorium routinemäßig angewendete Methode ist in mehreren Parallelproben von

der Einwaage bis zur Endbestimmung in einem Tag bequem durchführbar. Dies ist von Vorteil, da längere zeitliche Unterbrechungen bei empfindlichen Spurenanalysen zu Fehlergebnissen führen können und daher möglichst vermieden werden sollen.

Tabelle 1. Analysenergebnisse verschiedener Proben des Handels

Element	I %	II %	III %	IV %	V %
Cadmium....	0,0001	0,00026	0,00022	0,00015	< 0,000001
Kupfer	0,0029	0,00092	0,00020	0,0009	< 0,000001
Eisen	0,0031	0,0005	0,0004	0,0008	< 0,000001
Nickel	0,001	0,00032	< 0,000001	0,000006	< 0,000001
Zink	0,0015	0,01	0,0028	0,014	0,0013
Wismut	0,00035	< 0,000001	< 0,000001	< 0,000001	< 0,000001
Indium	0,0002	< 0,000001	< 0,000001	< 0,000001	< 0,000001

Die Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Elemente ist von deren Konzentration abhängig. Die Fehler der Einzelbestimmungen sind bis 10^{-4}% kleiner als $\pm$ 5%. Von 10^{-4}% bis 10^{-6}% liegen die Fehler bei den Elementen Eisen, Nickel, Zink, Indium und Blei unter $\pm$ 10%, bei Kupfer, Cadmium, Wismut und Thallium bis zu den geringsten Gehalten zwischen $\pm$ 10 und $\pm$ 20%. Dieser Unterschied liegt in der Hauptsache in der Eigenart der Bestimmung mit dem verwendeten Polarographen begründet, da die Genauigkeit der Messung bei den höchsten Skalenfaktoren durch die Steilheit der Grundstromkurve, aus der sich die Abscheidungskurve erhebt, bestimmt wird.

Für die sorgfältige Ausführung von Versuchen danken wir Frau *I. Stumpe*.

Zusammenfassung

Die zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse bei Spurenanalysen höchster Empfindlichkeit zu beachtenden Bedingungen werden diskutiert. Hierzu gehören die Art der Zerkleinerung des Probematerials, die Vermeidung anorganischer Reagenzien und das Arbeiten im geschlossenen System. Eine Apparatur zum Ausschluß der Laboratoriumsatmosphäre wird beschrieben und eine Arbeitsvorschrift zur polarographischen Bestimmung der Elemente Blei, Cadmium, Eisen, Indium, Kupfer, Nickel, Thallium, Wismut und Zink bis 10 ^{6}% in reinstem Silicium angegeben. Eisen und Thallium werden von den anderen Elementen durch Mikroextraktion im Spitzröhrchen abgetrennt. Der Zeitbedarf für eine Analyse in mehreren Parallelproben beträgt 7 bis 8 Stunden. Die Fehler der Einzelbestimmungen liegen auch bei den niedrigsten Konzentrationen unterhalb $\pm$ 20%.

Summary

The conditions under which reproducible results can be obtained in trace analyses of highest sensitivity are discussed. Among these factors are: the way in which the sample is pulverized, the avoidance of inorganic reagents, and working in a closed system. An apparatus for excluding the laboratory atmosphere is described and a procedure is given for the polarographic determination of lead, cadmium, iron, indium, copper, nickel, thallium, bismuth, and zinc down to 10^{-6}% in purest silicon. Iron and thallium are separated from the other elements by micro extraction in conical tubes. The time consumed for an analysis in several parallel samples is 7 to 8 hours. The errors in the individual determinations even at the lowest concentrations are less than $\pm$ 20%.

Résumé

Les résultats d'analyse très sensible pour des traces, ont été considérés dans le but de les rendre reproductibles, dans les conditions considérées. Rentrent dans cette catégorie, le procédé de division de l'échantillon à analyser, la précaution d'éviter les réactifs inorganiques et le travail en vase clos. On décrit un appareil pour se protéger de l'atmosphère du laboratoire et l'on donne un mode opératoire pour le dosage polarographique des éléments plomb, cadmium, fer, indium, cuivre, nickel, thallium, bismuth et zinc jusqu'à 10^{-6}% dans le silicium très pur. Le fer et le thallium sont séparés des autres éléments par micro-extraction dans le tube effilé. La durée nécessaire pour une analyse chez plusieurs essais simultanés demande 7 à 8 heures. Les erreurs des dosages individuels sont inférieures, pour les faibles concentrations, à $\pm$ 20%.

Literatur

[1] *F. A. Pohl*, Chem. Ing. Techn. **30**, 347 (1958).
[2] *F. A. Pohl*, J. Polarograph. Soc., im Druck.

Benennungsprobleme in der Mikrochemie und ein Versuch, sie zu lösen*

Von

F. L. Hahn**

(Eingegangen am 14. Dezember 1959)

Es ist unvermeidlich, daß eine Wissenschaft im Wachsen den Rahmen sprengt und die Begriffe wandelt, die ihr im Entstehen gegeben wurden und angemessen waren. Aus der Lehre vom Werden und Wesen, von der Physis aller Dinge, wurden Physik und Chemie, Geologie und Mineralogie, Botanik und Zoologie und anderes mehr. Wenn ich nun berichte, daß stellenweise erörtert wird, ob ein bestimmter Vorgang physikalisch, chemisch oder physiko-chemisch ist (ich wiederhole: der Vorgang, nicht die Art, ihn zu betrachten), so wird dies den Lesern dieser Zeitschrift kaum glaublich erscheinen. Trotzdem geschieht es***. Und ebenso sucht man festzulegen, wann eine Reaktion mikrochemisch, ultramikrochemisch oder gar supra-ultramikrochemisch zu nennen ist. Sollte man nicht statt dessen die Benennung festhalten, die sich seit *Emich*[2] durchaus bewährt hat: mikrochemisch nennen wir ein Verfahren, das Milligrammengen (oder kleinere) mißt, Mikrogrammengen (oder kleinere) erkennt?

Allgemeine Kennzeichnung des Arbeitsmaßstabes

Der Vorschlag, den Arbeitsmaßstab durch Angabe der jeweiligen Menge der untersuchten Substanz festzulegen und dementsprechend von Gramm-, Zentigramm-, Milligramm- und Mikrogrammverfahren usw. zu sprechen, stammt von *Emich* selbst[3]. Auf diese Weise ist es heute eben noch möglich, unter Verwendung der für den Gebrauch mit metrischen Einheiten empfohlenen Vorsilben**** immer einen annehmbaren

---

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

** Adresse: Angel Urraza 718—303, México 12, D. F., Mexico.

*** Quellenangaben sind weggelassen; es sollen Fehler behoben, nicht aber ihre Autoren getadelt werden.

**** Gig(a) wurde nach mündlicher Mitteilung von *R. Rüdenberg*, Bahn-

Namen zu finden. Es fragt sich jedoch, was geschehen soll, wenn die Menge des Untersuchungsmaterials weiter, und zwar beträchtlich, unter 10^{-12} g sinkt. Vom Picogramm bis zum Zählen einzelner Atome, wie es in der Chemie der Transuranelemente vorkommt, liegen immer noch zwölf Zehnerpotenzen, die sicherlich in absehbarer Zeit benannt werden müssen.

Der Vorschlag, nach je drei Zehnerpotenzen ein neues Präfix einzuführen, hat gewichtige Vorteile, hat uns aber mit zwei neu eingeführten Präfixen nur bis 10^{-12} geführt. Fünf weitere neue Vorsilben mit entsprechenden, geeigneten Symbolen wären erforderlich, um auf diese Weise bei 10^{-27} anzulangen und unter Verwendung der modifizierenden Vorsilbe „Milli" 10^{-30} zu erreichen. In dieses Gebiet durch Anhäufung der bestehenden Vorsilben vorzudringen, führt mit Mikropico und Picopico zum Stottern und benötigt drei Vorsilben, um mit Millipicopico und Mikropicopico 10^{-27} und 10^{-30} zu erreichen. Ich mache daher den Vorschlag, eine Maßgröße der Mikrochemie, und zwar 10^{-15} g = 1 E, nach *Emich* zu benennen. Die Auswertung zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Symbole und Namen für Gewichtseinheiten von 10^{-12} bis 10^{-30} g

p*	Symbol	Name	p*	Symbol	Name
— 12	pg	Picogramm	— 22	dμE	DecimicroEmich
— 13	dpg	Decipicogramm	— 23	cμE	CentimicroEmich
— 14	cpg	Centipicogramm	— 24	nE	NanoEmich
— 15	E	Emich	— 25	dnE	DecinanoEmich
— 16	dE	DeciEmich	— 26	cnE	CentinanoEmich
— 17	cE	CentiEmich	— 27	pE	PicoEmich
— 18	mE	MilliEmich	— 28	dpE	DecipicoEmich
— 19	dmE	DecimilliEmich	— 29	cpE	CentipicoEmich
— 20	cmE	CentimilliEmich	— 30	mpE	MillipicoEmich

* Dekadischer Logarithmus des in Gramm ausgedrückten Gewichtes.

brecher in der Entwicklung des Elektronenmikroskopes, in Anlehnung an die „Anto-logie" in Morgensterns Galgenliedern halb im Scherz vorgeschlagen.

„Im Anfang lebte, wie bekannt,
als größter Säuger der Gig-ant.
Wobei gig eine Zahl ist, die
es nicht mehr gibt, — so groß war sie."

Dies gab den Anstoß zur Auffindung von tera, nano und pico. Die Reihenfolgen mega — giga — tera und micro — nano — pico sind nicht gerade glücklich gewählt, da man einwenden kann, daß τέρας nicht ungeheuer groß, sondern ungeheuerlich in seiner Art oder verwunderlich ausdrückt. Weiters kann man einwenden, daß ein Piccolo oder Kellnerlehrling nicht notwendigerweise kleiner ist als ein Zwerg (νάννος) und beide zweifellos eine Micro(be) an Größe überragen.

Gegen das Symbol E spricht, daß mit Ausnahme von Å Bruchteile der Einheit grundsätzlich mit kleinen Buchstaben bezeichnet werden. Gegen e wehrt sich das Sprachgefühl und gegen η läßt sich einwenden, daß das Zeichen nicht in unseren Schreibmaschinen ist. Jedenfalls sollte die Scheu vor griechischen Buchstaben nicht zu so völlig abwegigen Vorschlägen führen, wie sie vor kurzem gemacht worden sind*. In diesem Zusammenhange sei also hervorgehoben, daß endlich der Punkt nach den Symbolen der Maßgrößen verschwinden sollte, da g, mg, ml, mm usw. als internationale Symbole und nicht als Kürzungen des Namens in der jeweiligen Sprache gewertet werden sollten. Kürzungen wie gs., gms., grs., grms., die alle für den Plural von Gramm in Gebrauch sind, erschweren nur die gegenseitige Verständigung; um nur eine bedauerliche Folge zu erwähnen, die Verordnung einer Medizin in *grains* = grs. und ihre Abgabe und Anwendung in Gramm, eine Multiplikation mit 15, soll in den Vereinigten Staaten zu einem Todesfall geführt haben.

Selbstverständlich erfordert der Verzicht auf Gewohntes oder gar auf die Durchführung eines eigenen Vorschlages einen gewissen Opfermut. *A. Thiel* hat ihn aufgebracht, als er zu Gunsten des viel logischeren „Val" für Gramm-Äquivalent seinen Vorschlag „Norm" aufgab, und gerade heute, zur 100. Wiederkehr von *Emichs* Geburtstag, scheint es passend, einen Vorfall zu erwähnen, der seine sachliche Einstellung zeigt.

Vor 30 Jahren habe ich, im Anschluß an *Fritz Feigl*, eine ziemlich herbe Kritik an dem unbedachten Gebrauch von „Empfindlichkeit einer Reaktion" für recht verschiedene Begriffe geübt[7,8]; es war mir nicht wohl dabei, da auch *Emich*, den ich zwar nie getroffen, aber immer als Lehrer und Vorbild angesehen habe, anscheinend bedenkenlos diese Ausdrucksform benutzte. Ein Jahr später schickte er mir die zweite Auflage seines Praktikums[2] mit einer freundlichen Widmung: Meine Ausführungen waren gebilligt und wörtlich abgedruckt. Seitdem sind Erfassungsgrenze *(Feigl)*, Grenzkonzentration *(Hahn)* und Grenzverhältnis *(Schoorl)* sowie ihre Äquivalente in allen möglichen Sprachen Allgemeingut des mikrochemischen Sprachgebrauches geworden.

Die Kennzeichnung mikrochemischer Nachweisproben

Von der Verwendung vager Bezeichnungen wie „ultra" kann bei der Beschreibung von Nachweisreaktionen Abstand genommen werden, da Empfindlichkeit und Lösungsvolumen in so einfacher Form angegeben werden können, daß diese objektive Kennzeichnung nicht mehr Raum einnimmt als die Einschaltung lobender Adjektiva.

---

* "to retain 'μg.' (mit Punkt!), but since it is difficult to write the *mu* as 'μ', to drop off its tail and write it as '*u*', thus writing 'μg' as 'ug'."

Es sei M die kleinste, noch sicher nachweisbare Menge in Gramm, V das angewandte Volumen (ml) an Probelösung, C die Grenzkonzentration (g/ml). Mein Vorschlag geht nun dahin, als „Kennzahlen" der Probe in Analogie zu pH die Werte $pM = -\log M$ und $pC = -\log C$ zu verwenden und sie so an die Benennung der Probe anzuhängen, wie das folgende Schema und die Beispiele zeigen. Damit ist unmittelbar auch das Probevolumen gegeben: $\log V = pC - pM$.

Emich[2] hat gegen die Angabe der Grenzkonzentration als *unbenannte* Zahl (das ist g/ml für verd. Lösungen) geltend gemacht, es sei nicht gleichgültig, ob n mg in 1 l oder n µg in 1 ml vorliegen; man dürfe daher nicht in beiden Fällen unterschiedslos die Grenzkonzentration mit $n \cdot 10^{-6}$ bezeichnen. Dem berechtigten Einwand wird Genüge getan, wenn man die Angabe von Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration verbindet.

Warum von den möglichen Anordnungen — es sind ja von drei untereinander verknüpften Größen zwei zu geben — gerade diese gewählt wurde und warum sie wohl mehr Aussicht hat, sich allgemein durchzusetzen als frühere Vorschläge, wird am Beispiel 1 gezeigt werden.

Um schon in der Benennung einer Mikroprobe erkennen zu lassen, was von ihr erwartet werden darf, schreibe man:

Probe auf X mit R

oder ##### ($pC - pM$)

Probe auf X als XR
#######

worin bei ##### oder ####### die Art von Probe und Durchführung angedeutet werden kann. Daraus liest man ab:

Erfassungsgrenze $= 10^{-pM}$ g,
Grenzkonzentration $= 10^{-pC}$ g/ml,
geprüftes Volumen $= 10^{pC-pM}$ ml.

Die letzte dieser Größen, das angewandte Volumen, wird bei der Erprobung einer Reaktion nach gewissen, willkürlichen Normen vorgegeben: 1 oder 0,5 ml für die „Mikroeprouvette"; 0,05 (auch 0,04 oder 0,03) ml für den „gewöhnlichen" Tropfen; 0,01 ml (und herab bis $5 \cdot 10^{-5}$ ml[8]) für einen „Mikrotropfen". Es ist durchaus möglich, wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil betont wird, daß die Reaktion auch noch mit der Hälfte des angewandten Volumens sicher gelungen wäre. Als grundlegender Befund ist also die Grenzkonzentration anzusehen; aus ihr folgt, für das vorgegebene Volumen, die Erfassungsgrenze.

Durch einen glücklichen Zufall ist die logische Anordnung zugleich die alphabetische: $pC - pM = \log V$; man kann also nicht in Zweifel sein, daß die Angabe von Beispiel 4c, Nickel mit Dimethylglyoxim (7,0 — 9,0) adsorptiv auf Reagenspapier, wie folgt zu deuten ist:

„In einer Verdünnung von 10^{-7} (0,1 Mikrogramm oder 100 Nanogramm je Milliliter) können 10^{-9} g (1 Nanogramm) nachgewiesen werden; das Probevolumen beträgt dabei 10^{-2} ml = 10 Mikroliter."

Im allgemeinen wird man die p-Werte mit einer Dezimalstelle geben; zwei Dezimalen wären wohl übertrieben und Einheiten ohne Dezimale zu ungenau.

Beispiele zur Kennzeichnung mikrochemischer Nachweise

1. *Aluminium als Cäsiumalaun*, Mikroskop (3,5 — 6,5).

Deutung des Schemas (und Originalangaben[1]): Nachweisbar sind $10^{-6,5} = 3 \cdot 10^{-7}$ g (0,35 μg) in einer Konzentration von $10^{-3,5}$ g/ml (Angabe fehlt) und einem Probetröpfchen von 10^{-3} ml (1 μl).

In diesem Beispiel liegt die größte überhaupt mögliche Differenz zwischen der Deutung des Schemas: Erfassungsgrenze 0,3 μg und dem tatsächlichen Befund: 0,35 μg vor. Künftig, mit Rücksicht auf die zu machenden Angaben, würde man wohl feststellen, ob die Reaktion auch mit Mengen zwischen 0,35 und 0,30 μg noch sicher gelingt, und dann tatsächlich pM = 6,5 setzen; wird aber die Reaktion dann unsicher, so hätte man 6,4 zu schreiben, was 0,4 μg entspricht.

Die (meiner Meinung nach vollkommen gleichgültige) Unsicherheit von einigen Zehnteln der angegebenen Erfassungsgrenze wird in einer bereits erwähnten, älteren Bezeichnungsform vermieden; nach ihr wäre die Probe durch 0,35 $[M]^{0,001}$ zu kennzeichnen, was zu lesen ist: 0,35 Mikrogramm können in einem Probetropfen von 0,001 ml bei Beobachtung unter dem Mikroskop erkannt werden.

Diese scheinbar recht zweckmäßige Bezeichnungsform hat sich offensichtlich nicht durchsetzen können; gegen sie spricht, daß die Art der Beobachtung zwar in diesem Falle aus dem Symbol $[M]$ leicht ersichtlich ist, nicht aber in vier anderen Ausführungsformen, die mit A bis D bezeichnet werden; dazu kommen fünf weitere Symbole für die Art der zu beobachtenden Erscheinungen. Dieses Schema bleibt daher für alle diejenigen, die nicht dauernd auf diesem Gebiet forschen, aber gelegentlich Mikroproben verwenden müssen, ein Stein des Anstoßes. Auch für die Schreibmaschine und den Setzkasten ist es unbequem, ein Umstand, der nicht übersehen werden darf. (Aber auch nicht überschätzt werden sollte. „pH geht nicht auf *Soerensen* zurück, sondern auf *W. M. Clark*; *Soerensen* schrieb p_H·", bemerkte brieflich der Sachverständige einer amerikanischen, wissenschaftlichen Zeitschrift.)

Bei der hier vorgeschlagenen Bezeichnungsform kann alles in eine Linie geschrieben werden; sie sieht überdies Raum für kurze, allgemeinverständliche Sachangaben vor; so steht vielleicht zu hoffen, daß sie sich eher wird durchsetzen können.

Gegen sie läßt sich natürlich alles das geltend machen, was im Anfang dem p_H entgegengehalten wurde: Man könne einem Chemiker nicht zumuten, negative Logarithmen als normale Ausdrucksform für Maßgrößen anzusehen, zumal damit absurderweise die größere Zahl eine kleinere Konzentration bezeichne. Seitdem aber ist ein halbes Jahrhundert vergangen; abzu*schätzen* (um mehr handelt es sich nicht; Genaueres gehört in die eingehende Beschreibung), was 10^{-pM} g, 10^{-pC} g/ml und 10^{pC-pM} bedeuten, dürfte heute keine ernsthaften Schwierigkeiten mehr bereiten.

In den Anfangszeiten der Mikroanalyse, speziell bei den Kristallfällungen, war „hohe Empfindlichkeit" einfach gleichbedeutend mit kleinster Erfassungsgrenze; auf Durchführbarkeit in größter Verdünnung wurde kaum geachtet. In der modernen Entwicklung spielt die Grenzkonzentration, die deshalb im Schema an erster Stelle steht, eine entscheidende Rolle. Gelingt es erst, Reaktionen zu finden, die noch in äußerster Verdünnung zuverlässig sind, dann ist der Übergang zu immer kleineren Mengen nur ein Problem verfeinerter Arbeitstechnik; das gilt sowohl für den qualitativen Nachweis wie für die quantitative Bestimmung.

Als Beispiel möge der Vergleich zweier Nachweis- bzw. Bestimmungsreaktionen für Jodid dienen. Durch Freisetzen des Jods mit Nitrit und Essigsäure und Nachweis als Jodstärke können nach *Feigl*[4,5] nachgewiesen werden: Beim Mischen von Tropfen auf der Tüpfelplatte 2,5 μg und auf stärkehaltigem Filtrierpapier 0,025 μg, beidemal in einem Normaltropfen von 0,05 ml; hier hat also die bessere Arbeitstechnik Menge und Konzentration auf ein Hundertstel herabgedrückt*.

Anderseits kann die katalytische Beschleunigung der Reaktion zwischen Arsen(III)- und Cer(IV)-verbindungen zur Messung und, da die Reaktion spezifisch ist, auch zur Erkennung kleinster Mengen an Jodid verwendet werden, wobei wir als Nachweisgrenze die kleinste Menge Jodid ansetzen wollen, die noch sicher mit weniger als 1% Fehler gemessen werden kann; als Volumen der Probe ist in diesem Falle das Gesamtvolumen nach Zusatz aller Reagenzien einzusetzen, da die Probe oft genug durch Lösen eines festen Materials in der Arsenitlösung durchgeführt werden wird (Jodid im Vollsalz oder in Aschen organischer Substrate). Dies Volumen war, wenn der Farbumschlag eines Redoxindikators beobachtet wurde, 4 ml[12], bei Messung des Redoxpotentials dagegen 0,32 ml[11]; Grenzkonzentration, in beiden Fällen, $5 \cdot 10^{-8}$, während sie bei der besten Ausführungsform der Stärkeprobe $5 \cdot 10^{-7}$ ist. Die

* Zweifellos, wenn auch kein Anlaß für die Erprobung besteht, könnte man noch weiter kommen, indem man wenige einzelne Stärkekörner anfärbt und unter dem Mikroskop beobachtet, bzw. auf Papier nicht nacheinander 3 Tropfen aufbringt, sondern in einem Mikrotröpfchen der Probelösung eine Spur Nitrit löst, auf das Papier bringt und kurz über Eisessig räuchert.

bessere Probe hat die Mindestkonzentration auf ein Zehntel herabgedrückt und die bessere Ausführungsform der neuen Probe die Menge wieder auf ein Zehntel; daß, wenn nötig, die Potentialänderung (kaum der Farbumschlag) noch in wesentlich kleinerem Volumen gemessen werden kann, liegt auf der Hand.

2. „*Kalium mit* H_2PtCl_6, Mikroskop (s—8^-)", ist ein Beispiel für eine „klassische" Mikroreaktion.

Nach den Angaben von *Emich*[1] (die Arbeit von *Schoorl* ist mir nicht zugänglich) wurde ein Mikrotröpfchen vor der Probe zur Trockne verdampft; daher s (von Solidum) an Stelle der Konzentrationsangabe; es konnte 0,01 μg = 10 ng *oder etwas mehr* sicher erkannt werden, deshalb 8^- als negativer Logarithmus der Menge.

3. *Platinmetalle mit* H_2 (4,4 — 7,4; Fe, U, Cu, Mo, Ni, Co: 3).
Glühkatalyse (4,2 — 7,2, bei As: 1,7).

Dieses Beispiel zeigt, daß es ohne weiteres möglich ist, Angaben über das Grenzverhältnis zu Fremdstoffen und über die Veränderung der Empfindlichkeit unter dem Einfluß bestimmter Fremdstoffe in gleicher Form anzufügen.

Es können in einem Mikrotropfen von 10^{-3} ml = 1 μl $10^{-7,4}$ g = 0,04 μg = 40 ng sicher nachgewiesen werden; durch einen tausendfachen Überschuß der Fremdmetalle in der ersten Klammer wird die Empfindlichkeit nicht verändert; dagegen setzen 50 Teile Arsen ($10^{1,7} = 50$) die Empfindlichkeit bei gleichem Tropfenvolumen auf $10^{-7,2}$ g = 0,06 μg = 60 ng herab[4,5].

Besonders wertvoll ist eine knappe und klare Kennzeichnung von Mikroproben, wenn — für einen gegebenen Stoff — Empfindlichkeiten mit verschiedenen Reagenzien oder mit verschiedenen Ausführungsformen einer bestimmten Reaktion verglichen werden sollen; den zweiten Fall behandelt das folgende Beispiel.

4. *Nickel mit Dimethylglyoxim*[2,4,6,14].

a) Lösung gegen Lösung, Platte oder Papier (5,5 — 6,8).
b) Substanzlösung auf festes Reagenspapier (6,5 — 7,8).
c) Ebenso, aber adsorptive Anreicherung (7,0 — 9,0).
d) Wie a), aber Kapillare und Zentrifuge (5,0 — 9,3).

pC — pM ist in den beiden ersten Ausführungsformen 1,3; der Logarithmus des Probevolumens ist also 0,7 — 2, das heißt, es handelt sich um einen „Normaltropfen" von 0,05 ml; man lernt rasch, diesen hier noch erklärten Umstand zu erkennen.

Verglichen mit a) gelingt in b) die Reaktion in zehnmal größerer Verdünnung, weil der Effekt auf einen wesentlich kleineren Raum be-

schränkt bleibt; dieser Vorteil verstärkt sich in c), einer Variante von b), die es erlaubt, mit dem Probevolumen auf ein Fünftel des vorigen herunterzugehen (10^{-2} = 0,01 ml = 1 Mikrotropfen) und trotzdem noch die Konzentration auf ein Drittel der vorigen zu erniedrigen.

Noch stärker ist die Wirkung des „Effektes auf kleinstem Raum" in d) ausgeprägt, wo die an sich ungünstige Technik von a) dadurch überkompensiert wird, daß man den ganzen Niederschlag in der Spitze einer Mikrokapillare zusammendrängt und ihn damit mikroskopischer Beobachtung zugänglich macht; die Erfassungsgrenze sinkt nochmals auf die Hälfte[4,6,14].

Interessant ist es noch, diese Zusammenstellung unter dem Gesichtspunkt der Änderung bzw. Erweiterung des Begriffes „Mikrochemische Reaktion" zu betrachten. d) entspricht völlig der Ausgangsform: kleinstes Probevolumen, $10^{-4,3} = 5 \cdot 10^{-5}$ ml und Beobachtung unter dem Mikroskop. Auch bei c) ist das Volumen noch ein „Mikrotröpfchen", und der Farbfleck hat nicht mehr als etwa 1 mm Durchmesser. Das ursprüngliche Kriterium der Mikroprobe, Zusammendrängung auf kleinstem Raum, ist in a) und b) nicht mehr vorhanden. Das Studium der Tüpfelproben, in erster Linie *Feigl* zu verdanken, hat uns zahllose Reaktionen kennen gelehrt, die „Mikro" genannt werden müssen, weil sie Bruchteile von Mikrogramm erfassen ($pM > 6$), bei denen aber das der Probe unterzogene Lösungsvolumen 1 ml erreichen kann (dann ist $pC = pM$) oder auch viel größer sein kann als 1 ml (dann ist $pC > pM$), so daß hier der Begriff der Mikrochemie durchaus gewandelt ist: Gewahrt ist nur die Erfassungsgrenze im Gebiet der Mikrogramme, weil diese Art von Reaktionen in unerhört verd. Lösungen durchführbar sind; von den katalytischen Proben auf Kupfer[4,5,9], Jod[10,12] und Gold[10,13] gelingen die ersten beiden gut bis etwa 10^{-9} mmol/ml, das sind größenordnungsmäßig 10^{-10} g/ml, und die letzte gar bis 10^{-12}-molar, also $10^{-12,7}$ g/ml. Wenn wir, um ganz sicher zu sein, eine fünfmal so konz. Lösung ansetzen und 10 ml davon prüfen, dann wäre nach dem angeregten Schema zu schreiben:

5. *Probe auf Gold*, Reduktionskatalyse (12 — 11).

Man sieht sofort den Artunterschied gegen die vorangehenden Beispiele: pC ist hier größer als pM; das bedeutet, es wurde mehr als ein Milliliter Lösung geprüft, und trotzdem beträgt die hier nachgewiesene Menge nur ein Fünfzigstel von der Erfassungsgrenze der empfindlichsten der vorangehenden Proben (4d). Sollte es nun gelingen, bei dieser Probe wie bei der Jodprobe das Arbeitsvolumen auf 1 ml herabzusetzen, dann wären wir beim Symbol (12—12) angelangt, und das wäre zu lesen: „Nachweisbar ist ein Picogramm in einem Milliliter Probelösung." Es bedeuten eben, in dem vorgeschlagenen Schema,

pM-Werte zwischen 1 und 3: Milligramme als Erfassungsgrenze,
zwischen 3 und 6: Mikrogramme,
zwischen 6 und 9: Nanogramme,
zwischen 9 und 12: Picogramme.

Für die pC-Werte gilt das gleiche mit dem Zusatz: „je Milliliter geprüfter Lösung", und der Klammerausdruck (pC — pM) gibt unmittelbar den Logarithmus des zur Probe verwendeten Volumens geprüfter Lösung.

Ich möchte nach diesen Beispielen annehmen, daß das hier vorgeschlagene Schema die Empfindlichkeit und die wesentlichen Eigenschaften einer Mikroreaktion anschaulich und eindeutig kennzeichnet. Wesentlich scheint mir dabei, daß die Angaben nach diesem Schema weder mit solchen, die einem der älteren Vorschläge folgen, verwechselt werden können, noch mit früheren Notierungsweisen unverträglich sind. Es kann also durch Einführung der vorgeschlagenen Schreibweise keinerlei Unsicherheit in der Deutung früherer oder künftiger Angaben entstehen.

Die vorstehenden Ausführungen sind dem Andenken *Emich*s gewidmet; ich wage zu hoffen, daß einiges davon im Zusammenhang mit *Emich*s Werk allgemeine Annahme finden werde.

Zusammenfassung

Die Einheit „Emich", 1 E oder $1\,\eta = 0{,}001$ pg $= 10^{-15}$ g, wird vorgeschlagen, da sie erlaubt, den Bereich zweckdienlicher Gewichtseinheiten in einfacher Weise bis zu 10^{-30} g auszudehnen. Es ergibt sich damit auch die Möglichkeit, den Maßstab mikrochemischer Arbeit selbst unterhalb 10^{-15} g kurz und objektiv anzugeben.

Es wird weiters vorgeschlagen, Empfindlichkeit und Probevolumen chemischer Nachweisproben durch Anführung der negativen Logarithmen von Grenzkonzentration und Erfassungsgrenze festzulegen. Die Differenz (pC — pM) gibt den positiven Logarithmus des Volumens der Probelösung. Die Anwendung des Vorschlages und die Angabe der Grenzverhältnisse wird an Beispielen besprochen.

Summary

Use of the mass unit "Emich", 1 E or $1\,\eta = 0.001$ pg $= 10^{-15}$ g, is suggested since it would permit extending the range of suitable units of mass and weight to reach 10^{-30} g. This would provide also the possibility of clearly indicating the scale of microchemical work in simple objective terms even when the magnitude of single molecules or atoms are being reached.

In addition, it is suggested to state the sensitivity and the volume of test solution by listing the negative logarithms of limiting concentration and limit of identification. The difference (pC — pM) represents the positive logarithm of the volume of the sample solution. Practical application of this notation and the extremely simple indication of limiting proportions are demonstrated with the use of examples.

Résumé

On propose l'unité «Emich», 1 E ou $1\ \eta = 0{,}001$ pg $= 10^{-15}$ g, car elle permet d'élargir le domaine des unités de poids convenables d'une façon simple jusqu'à 10^{-30} g. Elle permet aussi de préciser rapidement et objectivement l'échelle d'application microchimique même au-dessous de 10^{-15} g.

On propose, en outre, d'établir la sensibilité et le volume de la prise d'essai des échantillons chimiques par emploi de logarithmes négatifs pour les concentrations limites et les limites que l'on peuf concevoir. La différence (pC — pM) donne le logarithme positif du volume de la solution étudiée. On discute sur des exemples de l'application de la proposition et des données extrêmes d'utilisation.

Literatur

[1] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie. Wiesbaden: Bergmann. 1911.
[2] *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum. München: Bergmann. 1931.
[3] *F. Emich*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 29 (1910).
[4] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft. 1935.
[5] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests. New York: Elsevier. 1946.
[6] *F. Feigl*, Mikrochem. **1**, 8 (1928).
[7] *F. L. Hahn*, Mikrochem. **8**, 77 (1930).
[8] *F. L. Hahn*, Mikrochem. **10**, 313 (1931).
[9] *F. L. Hahn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3070 (1922).
[10] *F. L. Hahn*, Analyt. Chim. Acta **11**, 482 (1954).
[11] *F. L. Hahn*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 170.
[12] *E. B. Sandell* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1426 (1934).
[13] *P. Krumholz* und *H. Watzek*, Mikrochim. Acta **2**, 80 (1937).
[14] *P. E. Wenger* und *R. Duckert*, Reagents of Qualitative Inorganic Analysis. New York: Elsevier. 1948.

Queens College, Flushing 67, N. Y.

To the Suggestions of Dr. F. L. Hahn*

By

A. A. Benedetti-Pichler

(Received May 8, 1960)

In support of the proposal of Dr. *F. L. Hahn*[1], it seems advisable to discuss some of the facts which favor the schedule of prefixes suggested by the International Committee on Weights and Measures (Paris 1958), and the National Bureau of Standards (Washington, D. C., 1959) and recommended by the Commission on Microtechnique of the International Union for Pure and Applied Chemistry.

F. L. Hahn has made the very attractive suggestion of reaching very large and very small orders of magnitude with little effort by introducing new *names* in steps of six powers of ten instead of in steps of three powers of ten.

The multiples 10^{30} and 10^{-30} of the unit should satisfy all probable future requirements, it appears, when it is recalled that 10^{12} light years is about 10^{28} m and that the mass of the electron equals about 10^{-27} g. It would, however, require ten new names and corresponding symbols to reach the limits 10^{30} and 10^{-30} for the unit of one property. Not less than 60 new names and symbols would have to be found and memorized in applying such a system just to gram, meter, liter, volt, ampere, and watt.

It is far more attractive to use prefixes since these will serve with any number of different units and only one set of ten prefixes would have to be memorized when using them in steps of six powers of ten. It would be even possible to attain various desirable goals by a simple stratagem.

By rigidly adopting the custom of using capitals for indicating multiples and low-case letters for submultiples, one may use Roman letters equal to the first letter of the prefix for symbols. A minimum of

* On the occasion of the hundredth return of *Friedrich Emich*'s birthday.

effort in memorizing would be required if pico and mega are used for 10^{-6} and 10^{6}, nano and giga are chosen for 10^{-30} and 10^{30}, and derivations of billion, trillion, and quadrillion are taken to indicate 10^{-12}, 10^{-18} 10^{-24}, 10^{12}, 10^{18}, and 10^{24}.

Table I. Readily Memorized Prefixes for Steps of 10^6

Exponent	Symbol	Prefix	Exponent	Symbol	Prefix
30	G	giga	— 6	p	pico
24	Q	quadrillo	— 12	b	billi
18	T	trillo	— 18	t	trilli
12	B	billo	— 24	q	quadrilli
6	M	mega	— 30	n	nano

By using KGg, kilogigagram, mng, millinanogram, etc. even 10^{33} and 10^{-33} of the unit may be reached. There should be no objection to three-letter symbols by those who write dkg for dekagram or make use of mgrs. for indicating the plural of milligram.

Unfortunately billion, trillion, and quadrillion are ambiguous and mean 10^{9}, 10^{12}, and 10^{15} or 10^{12}, 10^{18}, and 10^{24} depending upon the nationality of the writer or reader. This difficulty might be resolved either by a very desirable international agreement or by the selection of more suitable terms. The downfall of the beautiful scheme, however, comes with its practical use.

When listing data, it seems desirable to have at least one decimal in order to be able to indicate the number of *significant* figures in a *simple* manner. When the repeatedly adopted scheme of prefixes in steps of three powers of ten is being used, this is always possible without recourse to double prefixes when the data contain four figures; it is even possible in two instances out of three when three figures are being given. On the other hand, up to seven significant figures would be needed to accomplish this with prefixes given in steps of 10^{6}. This is demonstrated by Table II.

Table II. Simplest Notation Clearly Indicating the Significant Figures

Prefixes which have been apdoted, Steps of 10^3	Prefixes of Table I, Steps of 10^6
1.230 μg	1.230 pg
123.0 ng	0.1230 pg = 1.230 dpg
12.30 ng	0.01230 pg = 1.230 cpg
1.230 ng	0.001230 pg = 1.230 mpg
123.0 pg	123.0 bg
12.30 pg	12.30 bg
1.230 pg	1.230 bg

(Continuation the Table II)

Prefixes which have been apdoted, Steps of 10^3	Prefixes of Table I, Steps of 10^6
1.20 μg	1.20 pg
0.120 μg = 1.20 dμg	0.120 pg = 1.20 dpg
12.0 ng	0.0120 pg = 1.20 cpg
1.20 ng	0.00120 pg = 1.20 mpg
0.120 ng = 1.20 dng	120 bg = 1.20 Hbg
12.0 pg	12.0 bg
1.20 pg	1.20 bg

Considering that the most practical scheme of prefixes becomes ineffective beyond 10^{-15} and 10^{15}, one must concede that the proposal of *F. L. Hahn* merits consideration. It permits simple extension of the scheme of prefixes to 10^{-27} g or by using mpE to 10^{-30} g, which promises to satisfy our needs for all time.

The choice of 10^{-15} g = 1 Emich seems appropriate since 10^{-15} g is the limit of experimentation approximately reached by microchemists more or less directly inspired by *Emich*[2,3].

Literature

[1] *F. L. Hahn*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 650.

[2] *F. Paneth* and *K. Peters*, Z. anorg. Chem. **175**, 383 (1928).

[3] *A. A. Benedetti-Pichler* and *J. R. Rachele*, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **12**, 233 (1940).

Aus der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen/Rhein,
Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof

Bestimmung kleinster Mengen Stickstoff in organischem Material*

Entfernen von Spuren Stickstoff aus Reagenzien und ihr Fernhalten während der Analyse

Von

H. Roth

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Februar 1960)

Hat man Stickstoff in organischen Substanzen, die nur einige zehntel, hundertstel oder tausendstel Prozente dieses Elementes enthalten, oder hat man Spuren Stickstoff in biologischem Material zu bestimmen, so ist es nicht möglich, die üblichen Makro- oder Mikromethoden ohne wesentliche Abänderungen heranzuziehen, weil man in solchen Fällen gezwungen ist, die Analyse mit großen Einwaagen (1 bis 2 g) zu beginnen und mit Ultramikromengen zu beenden.

Den Stickstoff nach dem Prinzip von *Carius* oder *ter Meulen* und *Heslinga* zu bestimmen, wäre zu kompliziert und langwierig. Brauchbar hingegen schien uns die Ausführung in Anlehnung an das Prinzip von *Kjeldahl*, wobei das gebildete Ammoniak nach Umsetzung mit Neßlers Reagens photometriert wird.

Um den Stickstoff genau erfassen zu können, muß der Blindwert auf ein konstantes Minimum herabgesetzt werden** und die Reduktion von Nitro- und Nitrosoverbindungen zu Ammoniak quantitativ erfolgen. Erst wenn diese beiden Voraussetzungen gegeben sind, ist es möglich, sehr kleine Mengen Stickstoff genau zu bestimmen. Das bekannte Versagen der Kjeldahl-Methode bei einigen Verbindungen mit Stickstoff

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

** Ganz blindwertfreies Arbeiten läßt sich nur sehr mühevoll erreichen und bringt, wie die Praxis gezeigt hat, in die Ergebnisse bei Serienanalysen deshalb Unsicherheit, weil sich äußere Fehler von einigen Mikrogramm Stickstoff im Laufe der Analyse leicht einschleichen.

im Ring oder bei gewissen Diazoverbindungen wurde hier nicht weiter verfolgt. Eingehende Untersuchungen über bislang mit der Kjehldahl-Methode nicht erfaßbare Stickstoffverbindungen liegen von *Steyermark* und Mitarbeitern[1] vor.

Auf Grund nachstehender Untersuchungen wurde die zum Schluß dieser Arbeit beschriebene Methode entwickelt.

Blindwert

Wie wir fanden, liefern das zur Reduktion von Stickstoff-Sauerstoff-verbindungen auch in letzter Zeit von *Ma* und Mitarbeitern[2] benutzte Zink und das Selen zusammen einen Blindwert von 2 μg Stickstoff. Es ist zwar möglich, den Blindwert durch Reinigung der Reduktionsmittel auf die Hälfte herabzusetzen. In Anbetracht eines bestehen bleibenden kleinen Blindwertes lohnen sich aber die dafür erforderlichen zeitraubenden und kostspieligen Arbeiten nicht.

Erhebliche Blindwerte kann die Schwefelsäure liefern, und zwar je nach Herkunft, wie sie aufbewahrt und wie oft sie dem Vorratsgefäß entnommen wird. Auch analysenreine Schwefelsäuren enthalten noch Stickstoff (Nitrosylschwefelsäure). Aus diesen und auch aus weniger reiner Schwefelsäure läßt sich der Stickstoff, wie nachstehend beschrieben wird*, nahezu restlos (1 bis 2 μg N_2 in 20 ml H_2SO_4) entfernen.

Während es sich bei den genannten Reagenzien um konstante Blindwerte handelt, kommt im Verlaufe des üblichen Aufschlusses der Substanz ein weiterer Blindwert hinzu, der erheblichen Schwankungen unterliegt. Seine Eliminierung ist daher unbedingt erforderlich und, wie sich zeigte, einfach.

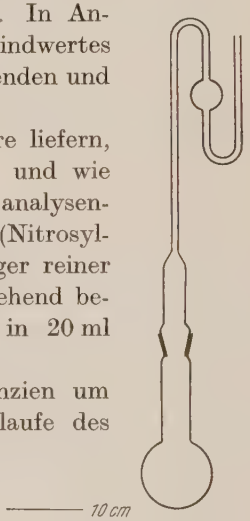


Abb. 1

Schließt man die Substanz 1 bis 2 Stunden in einem offenen Kjeldahlkolben auf, oder läßt man dabei das obere Ende des Kolbenhalses in ein Absaugrohr hineinragen, so findet man Blindwerte, die zwischen 5 und 15 μg schwanken. Diese Blindwerte lassen sich damit erklären, daß von den Schwefelsäuredämpfen aus der vorbeistreichenden Luft stickstoffhaltige basische Verbindungen (Ammoniak) gebunden werden, die bei der teilweisen Kondensation der Dämpfe, hervorgerufen durch ungleichmäßiges Sieden, zur Aufschlußlösung in den Kolben gelangen.

Bringt man, wie aus der Abbildung zu ersehen ist, während des Aufschließens der Substanz auf den Kolben einen Aufsatz, in dem sich

* Siehe Reagenzien.

zuerst etwas angesäuertes Wasser als Sperrflüssigkeit befindet, wird die Störung durch Außenluft und damit der Blindwert vollständig ausgeschaltet.

Außer den genannten Blindwerten, die zusammen 3 bis 4 μg N_2 betragen, gesellen sich im Verlauf der Analyse noch weitere 1 bis 2 μg hinzu, die in der hier beschriebenen Ausführung nicht zu beheben sein dürften. Der gesamte Blindwert beträgt somit 4 bis 6 μg Stickstoff. Auf 2 g Substanzeinwaage berechnet, entspricht dies 0,00025 bis 0,0003% N_2. Da aber die Färbung des aus der Analysenprobe gebildeten Ammoniaks mit Neßlers Reagens gegen eine stets mitzumachende Blindprobe zur Ablesung kommt, wird der auf $\pm$ 1 μg konstante Blindwert praktisch eliminiert.

Reduktion der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen

Es ist bekannt, daß die Überführung der Nitro- und Nitrosogruppen in Ammoniak nicht immer einfach durchzuführen ist. Im vorliegenden Falle handelt es sich um äußerst geringe Mengen solcher Verbindungen neben großen Mengen organischen Materials, das bereits reduzierend wirken kann. Um mittels Zinks und Selens vollständige Reduktion der NO-Verbindungen zu erreichen, ist vorheriges Lösen der Untersuchungsprobe unbedingt erforderlich. Wenn die Probe in kalter oder warmer Schwefelsäure löslich ist, kann gleich mit der Reduktion und dem Aufschluß begonnen werden. Sonst ermittelt man zuerst das geeignete Lösungsmittel (z. B. Methanol, Eisessig u. a. m.), reduziert dann mit Zink und Salzsäure und führt nach Abdampfen des Lösungsmittels den Aufschluß durch.

Die Brauchbarkeit der unten beschriebenen Methode wurde durch Zusätze von 0,02 bis 0,2 mg der nachstehend angeführten Substanzen zu Adipinsäure geprüft und bewiesen: Nitromethan, Nitrobenzol, Trichlor-nitrobenzol, Dichlornitrophenol, Dinitro-o-kresol, Nitroanilin, Dinitroanilin, β-Nitroso-α-naphthol, nitrobenzol-azo-salicylsaures Na (Alizaringelb).

Reagenzien

Schwefelsäure, konz., stickstofffrei. Herstellung: 500 ml gewöhnliche konz. Schwefelsäure werden in einem 1-l-Quarzkolben mit 50 ml dest. Wasser und etwa 1 g Zinkpulver versetzt und 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Gegen Ende des Erhitzens wird die Temperatur weiter erhöht, bis der Siedering der Schwefelsäure aus dem oberen Rand des Kolbenhalses austritt. Nach dem Abkühlen bringt man die Schwefelsäure in den 1-l-Kolben einer Vakuum-Destillier-Apparatur mit Glasschliffen und gibt 0,5 g Ammoniumsulfat dazu, um einen Überschuß von NH_4^+ zur Verfügung zu haben, falls sich noch Spuren Nitrit (Nitrosylschwefelsäure)

in der Schwefelsäure befinden. Man destilliert aus einem Sandbad. Nach Verwerfen der ersten 60 bis 80 ml Destillat ist die weitere Schwefelsäure von hoher Reinheit. Da der minimale Blindwert der Schwefelsäure allmählich ansteigt, stelle man sich nur die für einige Tage nötige Menge her.

Zinkpulver, p. a., Merck.
Selengemisch nach Wieninger, Merck.
Salzsäure, 0,02-n.
Natronlauge, 0,02-n.
Natronlauge, 35%ig.

Neßlers Reagens. Herstellung: a) Stammlösung. 75 g Kaliumjodid und 55 g Jod werden in einer 250-ml-Flasche mit 50 ml Wasser aufgeschlämmt. Es werden 70 g Quecksilber zugegeben und das Ganze wird etwa 15 Minuten geschüttelt. (Bei Selbsterwärmung mit Leitungswasser kühlen.) Dann spült man die Lösung mit Wasser in einen 1-l-Meßkolben und ergänzt mit Wasser bis zur Marke. b) Gebrauchslösung (500 ml). Sie besteht aus 75 ml Stammlösung (a), 75 ml dest. Wasser, 350 ml 10%iger Natronlauge.

Ausführung

Wie allgemein bei kolorimetrischen Bestimmungen, wägt man so viel Substanz ein, daß die Farbablesung in den optimalen Bereich des Photometers fällt. Man wird, wenn man den ungefähren Stickstoffgehalt der Probe kennt, 0,5 bis 2 g Substanz verwenden. Von Proben mit unbekannten Stickstoffmengen wende man nicht zu wenig an, um einen Teil des Destillates für eine Vorprüfung abzweigen zu können.

1. Reduktion von NO-Verbindungen. Mit einem Reagensglasversuch prüft man zuerst, ob die Probe in kalter oder warmer konz. Schwefelsäure löslich ist. Ist das der Fall, werden zu der in den 250-ml-Kjeldahlkolben eingewogenen Substanz 10 bzw. 20 ml Schwefelsäure, 0,1 g Zinkpulver und 0,1 g Selengemisch gegeben. In den Aufsatz bringt man mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuertes Wasser als Sperrflüssigkeit und setzt ihn in den Schliff des Kolbens ein. Während des Erhitzens des Kolbens bis zum Kochen der Schwefelsäure beginnt zuerst die Reduktion, der der Aufschluß der Substanz folgt. Etwa 15 Minuten, nachdem die Schwefelsäure wieder farblos ist, beendet man den Aufschluß.

Substanzen, die auch in warmer Schwefelsäure nicht löslich sind, versucht man z. B. in 3 ml Methanol oder 1 ml Eisessig, eventuell unter Erwärmen, zu lösen. Zwecks Reduktion gibt man 0,1 g Zinkpulver und 1 ml konz. Salzsäure dazu und reduziert unter Erwärmen, wobei man, wie vorstehend angegeben, den Aufsatz auf den Kolben bringt. Sobald die Wasserstoffentwicklung beendet ist, werden 10 bzw. 20 ml Schwefelsäure und 0,1 g Selengemisch zugegeben und der Aufschluß wie beschrieben durchgeführt.

2. Destillation. Von dem abgekühlten Kolben entfernt man den Aufsatz, verdünnt die Schwefelsäure mit 50 ml Wasser und schließt den Kolben an den Schliff des Destillieraufsatzes der Apparatur von *Roth*[3] an oder spült die Lösung in das Destillationsgefäß der Apparatur von *Schöniger* und Mitarbeitern[4]. Nach dem Alkalisieren der Lösung mit 70 ml 35%iger Natronlauge und Erhitzen wird das Destillat in einem 50-ml-Meßkolben, in dem sich 20 ml 0,02-n Salzsäure befinden, gesammelt. Kurz bevor das Destillat die Marke erreicht, wird die Vorlage entfernt. Nach dem Abkühlen der verschlossenen Vorlage wird mit Wasser genau auf 50 ml ergänzt und durchgeschüttelt.

3. Vorprüfung. Um bei Verbindungen, über deren Stickstoffgehalt man nichts weiß, im Meßbereich des Photometers zu bleiben und das Ausfallen von $Hg[HgJ_3(NH_2)]$ aus zu starken Lösungen zu vermeiden, bringt man z. B. in einen 50-ml-Meßkolben 1 ml und in einen anderen 4 ml des Destillates. Nach Auffüllen mit dest. Wasser auf etwa 45 ml gibt man 2 ml Neßlers Reagens dazu. Aus der Färbung der Lösung kann man leicht ersehen, wieviel Milliliter Destillat ungefähr für die Bestimmung anzuwenden sind.

4. Farbreaktion und Messung. Die gemäß der Vorprüfung erforderliche Destillatmenge sowie das gleiche Volumen eines Blindansatzes, der vom Beginn der Analyse genau gleich behandelt wurde, werden in 50-ml-Meßkolben pipettiert. Wenn erforderlich, wird mit dest. Wasser auf 40 bis 45 ml ergänzt. Die Meßkolben bringt man dann 15 Minuten in ein Wasserbad von 30° C und schwenkt gelegentlich um. Nun werden 2 ml Neßlers Reagens (Gebrauchslösung) zugegeben; es wird durchgeschüttelt und nach dem Abkühlen mit dest. Wasser zur Marke ergänzt. In einem Photometer (ELKO II) mißt man die Extinktion der Analysenprobe gegen den Blindansatz in 1-cm-Küvetten unter Verwendung des Filters „S 42".

Auf diese Weise wird der Blindwert praktisch eliminiert, der, wenn z. B. nur 10 ml des Destillates benutzt werden, etwa 1 μg beträgt.

Aus einer einmal aufgestellten Extinktionskurve werden die Mikrogramm Stickstoff abgelesen und zur Berechnung des Stickstoffgehaltes der Analysenprobe benutzt.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Stickstoff (einige hundertstel, tausendstel oder zehntausendstel Prozente) in organischem und biologischem Material beschrieben. Besondere Berücksichtigung fanden Verbindungen mit Stickstoff-Sauerstoff-Gruppierungen. Nach Reduktion solcher Verbindungen und Aufschluß der Substanz in Anlehnung an das Prinzip von *Kjeldahl* wird das gebildete Ammoniak nach Umsetzung mit Neßlers Reagens photometriert.

Um so kleine Mengen Stickstoff in den erforderlich großen Substanzeinwaagen (1 bis 2 g) genau zu bestimmen, bedarf es einer Methode, die ohne oder mit einem geringen und konstanten Blindwert arbeitet. Die diesbezüglichen Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, daß sich bei der beschriebenen Ausführung ein Blindwert nicht vollständig ausschalten läßt. Durch ein Reinigungsverfahren für Schwefelsäure und eine einfache Maßnahme, die die Aufschlußlösung vor dem Zutritt basischer Stickstoffverbindungen aus der Außenluft schützt, konnte ein sehr geringer und konstanter Blindwert erreicht werden, der bei Anwendung von 20 ml Aufschlußschwefelsäure 5 ($\pm$ 1) μg Stickstoff entspricht.

Er setzt sich zusammen aus: 2 μg für die Reduktionsmittel Zink und Selen, 1 bis 2 μg für die Schwefelsäure und 1 bis 2 μg, die während der ganzen Analyse hinzukommen.

Dieser Blindwert läßt sich eliminieren, wenn man die Extinktion der Untersuchungsprobe gegen eine unter gleichen Bedingungen hergestellte Blindprobe abliest.

Summary

A method is described for determining very small amounts of nitrogen (several hundredths, thousandths, ten-thousandths of 1%) in organic and biological material. Special attention was given to compounds containing nitrogen-oxygen groups. After the compound was reduced and decomposed in accord with the *Kjeldahl* principle, the resulting ammonia was determined photometrically with the aid of Nessler reagent.

To make a determination of nitrogen in the requisite large samples (1–2 grams), demands a procedure which functions with no blank value or with one that is slight and constant. Studies along these lines led to the finding that the method described here could not entirely eliminate the blank value. A very small and constant blank was obtained by a purification process for sulfuric acid and a simple process, which protects the decomposition solution from the entrance of basic nitrogen compounds from the air. When 20 ml of sulfuric acid was used for the decomposition, the blank amounted to 5 ($\pm$ 1) μg nitrogen.

This was made up of: 2 μg for the reducing agent (zinc and selenium), 1–2 μg for the sulfuric acid, and 1–2 μg which enter during the entire analysis. This blank value can be eliminated if the extinction of the sample is compared with that of a blank sample prepared under the same conditions.

Résumé

Description d'une méthode de détermination de très faibles quantités d'azote (quelques centièmes, millièmes et dixmillièmes pour cent) dans les substances organiques et biologiques. Les substances comportant les groupements azoto-oxygène ont été l'objet de considérations particulières. Après réduction de ces combinaisons et attaque de la substance d'après le principe de *Kjeldahl*, l'ammoniac formé est traité par le réactif de Nessler et dosé photométriquement.

Pour déterminer avec précision de si faibles quantités d'azote dans des prélèvements de substances atteignant un à deux grammes il est nécessaire de disposer d'une méthode ne comportant aucune correction d'essai à blanc ou tout au moins une correction très faible et constante. Les recherches effectuées à cette fin ont montré que l'application du mode opératoire décrit ne permet pas d'éliminer complétement cette correction. Grâce à une technique de purification de l'acide sulfurique et à une précaution simple est destinée à protéger la solution d'attaque de la contamination par des combinaisons azotées basiques provenant de l'air ambiant, il a été possible de réduire la correction d'essai à blanc a une valeur très faible et reproductible qui pour une volume d'acide sulfurique d'attaque de 20 ml correspond à 5 ($\pm$ 1) μg d'azote.

Cette correction se décompose comme suit: 2 μg pour les réducteurs zinc et sélénium, 1 à 2 μg pour l'acide sulfurique auxquels viennent s'ajouter 1 à 2 μg pendant le cours de l'analyse. Cette correction d'essai à blanc peut être éliminée lorsque l'extinction relative à l'essai considéré est réalisée par comparaison à un essai à blanc préparé dans les mêmes conditions.

Literatur

[1] *Al Steyermark, B. E. McGee, E. A. Bass* und *R. R. Kaup*, Analyt. Chemistry **30**, 1561 (1958).

[2] *T. S. Ma, R. E. Lang* und *J. D. McKinley* jr., Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 368.

[3] *H. Roth*, Mikrochem. **31**, 287 (1944).

[4] *W. Schöniger, H. Lieb* und *M. G. El Din Ibrahim*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 96; vgl. *W. Schöniger* und *A. Haack*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1369.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

Maßanalytische Schnellmikromethode zur Bestimmung von Phosphor in organischen Substanzen*

Von

R. Püschel und **H. Wittmann**

(Eingegangen am 17. Februar 1960)

Die von *Schöniger* entwickelte sogenannte Kolbenmethode zur Elementaranalyse[10] hat wegen ihrer Einfachheit und ihres geringen Zeitbedarfs sehr rasch weiteste Verbreitung gefunden. Außer zur mikroanalytischen Bestimmung der Halogene und des Schwefels kann dieses Verfahren gemäß neueren Untersuchungen[1–5,7] auch zur Bestimmung des Phosphor-, Arsen- und Borgehaltes organischer Substanzen verwendet werden. Zur Bestimmung des nach der Verbrennung und Absorption gebildeten Orthophosphations wurden empfohlen: Fällung mit Magnesiummaßlösung und nachfolgende komplexometrische Rücktitration des zugegebenen Magnesiumüberschusses[5,2], Fällung mit Chinolinmolybdat, Lösen des Niederschlags in Natriumhydroxydmaßlösung und Rücktitration des Laugenüberschusses[1,4], sowie photometrische Bestimmung nach der Molybdänblaumethode[5,3,7].

In einer jüngst veröffentlichten Arbeit berichtete einer von uns *(R. P.*[8]*)* über die Titration von Mikrogrammengen Orthophosphat mit Cer(III)-maßlösung bei Verwendung von Eriochromschwarz T als Indikator.

Gegenüber den bisher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung so geringer Phosphatmengen hat dieses Verfahren mehrere Vorteile, die es gerade für die routinemäßige Phosphorbestimmung in organischen Substanzen als besonders geeignet erscheinen lassen: 1. man benötigt nur *eine* Maßlösung, mit der das Phosphat *direkt* titriert wird; 2. die Titration wird in wäßrigem Medium ohne Zusätze organischer Lösungsmittel durchgeführt; 3. man erspart sich die zur quantitativen Abscheidung des Phosphats nötige Wartezeit und das lästige und zeit-

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

raubende Filtrieren geringer Niederschlagsmengen; 4. der Zeitaufwand ist sehr gering; 5. die Certitration gestattet, Phosphorbestimmungen auch in Laboratorien durchzuführen, die nicht über ein Photometer verfügen.

Ergebnisse

Wir untersuchten die Brauchbarkeit der direkten Phosphattitration[8] an Hand von vier uns zur Verfügung gestandenen Substanzen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Einzelbestimmungen von P in organischen Substanzen

Substanz	% P berechnet	Einwaage mg	Verbrauch ml Maßlsg.	% P gefunden	% P Differenz
Diacetonfructosephosphat	3,76	2,757	0,66	3,74	— 0,02
		3,942	0,95	3,71	— 0,05
		3,078	0,78	3,90	+ 0,14
		5,338	1,29	3,72	— 0,04
Orthophosphorsäuretrianilid	9,58	4,123	2,52	9,41	— 0,17
		5,352	3,20	9,25	— 0,23
do. nach Umkrist.		4,037	2,48	9,46	— 0,12
		5,278	3,24	9,45	— 0,13
Triphenylphosphin	11,82	2,745	2,15	12,05	+ 0,23
		3,400	2,66	12,04	+ 0,22
		3,718	2,91	12,05	+ 0,23
		4,751	3,72	12,05	+ 0,23
		5,942	4,62	12,01	+ 0,19
Dinatriumadenosintriphosphattetrahydrat	14,91	3,521	3,40	14,87	— 0,04
		5,026	4,88	14,91	± 0

Unsere Versuche haben ergeben, daß die Titration des Phosphats mit Cer(III)-maßlösung bei der Phosphorbestimmung in organischen Substanzen zu sehr genauen Ergebnissen führt. Bei zahlreichen weiteren Analysen mit den genannten vier Substanzen wurde in *Einzelbestimmungen* ein Fehler von ± 0,3% P niemals überschritten. Die Mittelwerte zweier Parallelbestimmungen zeigten maximale Abweichungen von ± 0,2% P vom berechneten Gehalt.

Unsere Untersuchungen waren mangels weiterer Testsubstanzen auf die oben genannten Verbindungen beschränkt, doch kann man berechtigterweise annehmen, daß die Methode auch auf Verbindungen anwendbar ist, die Chlor, Brom, Jod oder Schwefel enthalten. Frühere Untersuchungen[6,8] haben nämlich gezeigt, daß Chlorid-, Bromid-, Jodid- und Sulfationen die Titration nicht beeinträchtigen. Hingegen ist die Bestimmung des Phosphors in der von uns vorgeschlagenen Weise in Verbindungen,

die Fluor, Arsen oder Silicium enthalten, nicht möglich, da deren Ionen die Titration stören.

Weiters ist die Methode in der unten angegebenen Form nicht bei Substanzen anwendbar, die höherwertige Metalle enthalten (Störung durch Komplexbildung mit dem Indikator, bzw. Ausfallen der Metallphosphate). Geringe Mengen von Schwermetallen dürften sich mit Sulfid oder Kaliumcyanid maskieren lassen; eine Maskierung der Erdalkaliionen u. a. ist unter den gegebenen Verhältnissen nicht durchführbar. In solchen Fällen wird es jedoch möglich sein, die Störionen mittels eines Kationenaustauschers zu entfernen, wie es speziell für diese Phosphattitration bereits an anderer Stelle empfohlen wurde[9,8].

Einer Übertragung dieses Milligrammverfahrens in den Zentigrammbereich steht nichts im Wege. Einerseits hat *W. Merz*[7] festgestellt, daß die Kolbenmethode auch im Halbmikromaßstab brauchbar ist, anderseits haben die Untersuchungen von *Lassner*, *Püschel* und *Scharf*[6] gezeigt, daß mittels der hier verwendeten Titrationsmethode auch wesentlich höhere Phosphatmengen mit großer Genauigkeit bestimmbar sind.

Experimentelles

Geräte und Reagenzien

Verbrennungskolben nach *Schöniger*[10] mit Platinhalterung*, 300 ml Volumen.

Aschefreies Filterpapier, z. B. Schleicher & Schüll 589[2].

Reinstes Wasser, und zwar bidestilliert oder durch Ionenaustausch gereinigt. Bei Verwendung von mit Ionenaustauschern gereinigtem Wasser ist zu beachten, daß man nicht Wasser verwenden soll, das längere Zeit (über Nacht) mit dem Harz in Kontakt gestanden ist. Die vom Austauschermaterial mit der Zeit abgegebenen, löslichen Anteile können die Titration beeinträchtigen.

Cer(III)-maßlösung, 0,005-m. Man wägt 2,75 g Diammonium-Cer(IV)-nitrat p. a. ab und bringt die Substanz in einen 1000-ml-Maßkolben. Man setzt etwa 2 ml konz. Salpetersäure und etwas Wasser zu. Dann fügt man spatelweise Hydroxylaminhydrochlorid zu bis zur Entfärbung der Lösung und darüber hinaus noch etwa 1 bis 2 g davon. Man schüttelt den Kolbeninhalt unter weiterem Zusatz von Wasser bis zum völligen Auflösen der Substanz und füllt schließlich mit Wasser bis zur Marke auf. Die Titerstellung der Cerlösung erfolgt komplexometrisch. Eine gemessene Menge 0,01-m EDTA-Lösung wird mit etwa 1 g festem Hexamethylentetramin versetzt und zum Sieden erhitzt. Man setzt etwas Indikatorpulver zu und titriert mit der Cermaßlösung bis zum Farbumschlag nach Rot.

Indikatorpulver. 1 Teil Eriochromschwarz T wird mit 200 Teilen Hexamethylentetramin feinst verrieben und trocken aufbewahrt.

Hexamethylentetramin, p. a.

Hydroxylaminhydrochlorid, p. a.

---

* Von P. Haack, Wien, werden neuerdings, speziell für die Phosphor- und Arsenbestimmung, Quarzkolben hergestellt.

Arbeitsvorschrift

Die Einwaage wird so bemessen, daß die Menge des zu bestimmenden Phosphors 0,1 bis 0,5 mg beträgt. Die Substanz wird wie üblich auf einem Streifen aschefreien Papiers eingewogen. Zur Absorption der Verbrennungsprodukte wird der Kolben mit etwa 10 ml reinstem Wasser beschickt. Die Verbrennung wird nach der Vorschrift *Schönigers*[10] durchgeführt. Nach der Verbrennung wird der Kolben kräftig geschüttelt und 20 Minuten verschlossen stehen gelassen. Nach dem Öffnen des Kolbens spült man Stopfen, Halterung und Kolbenhals mit Wasser, erhitzt den Kolbeninhalt und hält etwa 10 Minuten lang bei schwachem Sieden. Danach fügt man etwa 1 g festes Hexamethylentetramin zu und so viel Indikatorpulver, bis eine deutliche Blaufärbung auftritt. Ist die Färbung nicht rein blau, so weist dies auf Verunreinigung durch mehrwertige Metallionen hin, oder aber auf zu geringe Abpufferung. Im letzteren Fall tritt nach weiterem Zusatz von etwas Hexamethylentetramin Blaufärbung auf. Platinspuren können durch Zugabe eines Kriställchens Kaliumcyanid maskiert werden.

Man titriert die siedend heiße Lösung direkt im Verbrennungskolben tropfenweise mit der Cermaßlösung. Mitunter bemerkt man im Verlauf der Titration, daß die Lösung allmählich violett wird. Weiterer Zusatz von etwas Hexamethylentetramin behebt das Übel. Bleicht die Farbe aus, gebe man noch etwas Indikatorpulver zu. Knapp vor Erreichen des Endpunktes tritt eine rasch vorübergehende Rötung auf. Die Titration ist beendet, sobald die aufgetretene Rotfärbung bestehen bleibt.

$$\text{Berechnung:} \quad \% P = \frac{15{,}49 \cdot V \cdot F}{E}.$$

V ... ml-Verbrauch 0,00500-m Cerlösung,
F ... Korrekturfaktor der Cerlösung,
E ... Einwaage in mg Substanz.

Bemerkung

Einige Aufmerksamkeit ist der Maßlösung zu widmen. Wir erhielten einmal — nach längerer Arbeitspause — fehlerhafte Ergebnisse. Nachprüfung der Maßlösung ergab, daß der Zusatz an Reduktionsmittel ungenügend war. Dies stellten wir folgendermaßen fest: In siedendes, mit Hexamethylentetramin abgepuffertes Wasser, das mit etwas Indikator versetzt worden war, wurden 1 bis 2 Tropfen Maßlösung gegeben. Es trat augenblicklich *Rötung* ein (normales Verhalten), doch ging die Rötung bald zurück und die Lösung wurde schließlich *blau*. Dies rührt mutmaßlich davon her, daß das primär gebildete Cer(III)-Erio T-Chelat oxydiert und das vierwertige Cer abhydrolysiert wurde, wodurch die Färbung des freien Erio T-Anions wieder aufschien. Die Störung war nach Zusatz einer Spatelspitze Hydroxylaminhydrochlorid zur Maßlösung wieder behoben.

Zusammenfassung

Das bei der Verbrennung organischer Substanzen nach *Schöniger* gebildete Orthophosphat wird mittels 0,005-m Cer(III)-lösung titriert. Als Indikator für diese Fällungstitration dient Eriochromschwarz T. Bei Einwaagen von 3 bis 6 mg Substanz mit Phosphorgehalten von 4 bis

15% weisen die Ergebnisse maximale Abweichungen von ± 0,2% P auf und liegen somit innerhalb der in der organischen Mikroelementaranalyse tolerierten Fehlergrenzen. Die Methode ist nicht anwendbar zur Analyse von Verbindungen, die außer Phosphor noch Fluor, Arsen oder Silicium enthalten. Auf die Vorteile der Methode gegenüber anderen Verfahren sowie auf mögliche Störungen und ihre Behebung wird hingewiesen.

Summary

The orthophosphate produced in the combustion of organic materials after *Schöniger* is titrated with 0.005 *M* ceric solution. Eriochrome black T serves as indicator. With samples of 3 to 6 mg containing 4 to 15% phosphorus, the maximal deviations are ± 0.2% P and consequently are within the error limits tolerated in organic micro ultimate analyses. The method is not applicable in the analysis of compounds, which contain fluorine, arsenic, or silicon along with phosphorus. The advantages of the method in comparison with other procedures are pointed out. Interferences are discussed and methods are suggested for averting them.

Résumé

L'ortho-phosphate formé lors de la combustion de substances organiques par la méthode de *Schöniger* est titré par une solution 0,005 *M* de cérium-III. Pour ce titrage précipitant on emploie comme indicateur le noir ériochrome T. Pour des prélèvements de 3 à 6 mg de substance dont les teneurs en phosphore varient de 4 à 15% les écarts maximum des résultats sont de ± 0,2% P et sont par conséquent dans les limites d'erreurs tolérées en microanalyse organique élémentaire. La méthode n'est pas utilisable pour l'analyse de combinaisons qui à côté du phosphore contiennent du fluor, de l'arsenic ou du silicium. Les auteurs indiquent les avantages de la méthode par rapport aux autres techniques ainsi que les perturbations qu'il est possible de rencontrer.

Literatur

[1] *R. Belcher* und *A. M. G. MacDonald*, Talanta **1**, 185 (1958).
[2] *R. Bennewitz* und *J. Tänzer*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 835.
[3] *L. E. Cohen* und *F. W. Czech*, Chemist-Analyst **47**, 86 (1958).
[4] *M. Corner*, Analyst **84**, 41 (1959).
[5] *K. D. Fleischer, B. C. Southworth, J. H. Hodecker* und *M. M. Tuckermann*, Analyt. Chemistry **30**, 152 (1958).
[6] *E. Lassner, R. Püschel* und *R. Scharf*, Z. analyt. Chem. **170**, 412 (1959).
[7] *W. Merz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 456.
[8] *R. Püschel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 352.
[9] *R. Püschel* und *E. Lassner*, Z. analyt. Chem., im Druck.
[10] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123; **1956**, 869.

Eisenprobe durch automatische Anreicherung an einer kleinen Reagensfläche*

Von

F. L. Hahn**

(Eingegangen am 2. März 1960)

Vor einiger Zeit habe ich eine Probe für Saccharin angegeben[1], die einfachste Durchführung mit einem Minimum an Arbeitszeit und großer Empfindlichkeit (10^{-7} g/ml) vereinigt; die saure Probelösung wird mit Äther überschichtet und in einem geschlossenen Kolben durchgerührt (magnetischer Rührer); in den Äther taucht ein kleines Stückchen Filtrierpapier, das mit Magnesiumhydroxyd getränkt ist. Nach $^1/_2$ bis 1 Stunde ist das Probepapier deutlich süß, wenn die 100 ml geprüfter Lösung 10 μg Saccharin enthalten; Grenzkonzentration: 10^{-7}.

Macht man Eisen durch Zusatz von Thiocyanat mit Äther extrahierbar, wobei die Verdünnung so groß sei, daß der Äther völlig farblos bleibt, und ersetzt man das Magnesiumpapier durch einen kleinen Fleck von Kalium-Zink-Ferrocyanid auf Tüpfelpapier, so kommt man zu einem Eisennachweis, der bis jetzt eine Grenzkonzentration von $6 \cdot 10^{-8}$ hat, gegen 10^{-6} für die einfache Berlinerblauprobe und $5 \cdot 10^{-6}$ mit Thiocyanat allein.

Eine Schwierigkeit lag im Eisengehalt des als Hilfsreagens verwendeten Thiocyanats. Die Versuchslösung enthält davon etwa 3,5 g pro 100 ml; bei einem Eisengehalt von nur 0,00001% im Thiocyanat beträgt er in der Probelösung daher $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ g/ml, das heißt, die Grenzkonzentration der Probe wäre durch den Eisengehalt im Reagens allein um das sechsfache überschritten. Das beste Präparat, das ich bisher habe finden können, enthielt aber fünfmal soviel Eisen, also mehr als das 30fache der eventuell zulässigen Menge. Zweckmäßig bereitet man daher aus Thiocyanat und einem sauren Puffer (zur Regelung des Verteilungskoeffizienten) ein gemischtes Reagens und reinigt es wie folgt.

---

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

** Angel Urraza 718—303, México 12, D. F., Mexiko.

Reagens

Man löst 4 g Bernsteinsäure in 80 ml Wasser, nimmt 20 ml ab und neutralisiert sie mit Natronlauge (Phenolphthalein); dies mischt man mit dem Rest der Säurelösung. Damit hat man ein äquimolares Gemisch von Säure und primärem Salz von $p_H = 4{,}2$. Hierzu gibt man 25 g Ammoniumthiocyanat, die sich rasch lösen, dann 0,4 g Kaliumferrocyanid, in wenig Wasser gelöst, verdünnt auf nahezu 100 ml und fügt 0,5 g Zinksulfat, in dem an 100 ml fehlenden Rest des Wassers gelöst, hinzu. Den Niederschlag läßt man einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur reifen; dann filtriert man die Lösung durch ein dichtes Filter.

Nachweispapier

Auf die Mitte eines Stückchens Tüpfelpapier von $^1/_2$ bis 1 cm Kantenlänge bringt man erst einen Mikrotropfen (etwa 0,01 ml) Ferrocyanid und darauf von Zinksulfat, beide Lösungen etwa 1%ig. Das Papier muß frisch verwendet werden; getrocknet ist es unempfindlich.

Arbeitsmittel

Ein magnetischer Rührer, dessen Umlaufgeschwindigkeit durch Zwischenschalten einer Glühlampe (15 oder 25 Watt) soweit vermindert wird, daß die im folgenden beschriebene Rührstärke eingestellt werden kann.

Ein kleines Rührstäbchen, das sich in den Versuchskolben einführen läßt.

Ein Stehkolben von 100 ml mit passendem Kork; durch diesen geht ein Glasstab, der unten fein ausgezogen und am Ende zu einem Häkchen umgebogen ist.

Durchführung der Probe

Man gibt in den Kolben 60 ml des zu prüfenden Wassers und 10 ml Reagens; dies soll den Bauch des Kolbens zu etwa $^4/_5$ füllen. Darauf kommen 30 ml Äther; sie sollen 2 bis 3 cm in den Kolbenhals hineinragen.

Man hängt ein Nachweispapier an den Haken des Stopfens und setzt ihn auf; das Papier sei dicht unter der Oberfläche des Äthers.

Nun rührt man so rasch, daß sich an der Berührungsstelle von Wasser und Äther ein Trichter bildet, aber kein Wasser in den Kolbenhals kommt. Enthalten die 60 ml Wasser etwa 3,6 μg Eisen, so ist nach $^1/_2$ bis 1 Stunde der Probefleck deutlich blau; bei 1,8 μg bleibt er weiß.

Ich mußte das Studium dieser Probe aus äußeren Gründen unterbrechen (mein Laboratorium ist im Umbau), kann also noch nicht sagen, ob bereits die günstigsten Bedingungen getroffen sind, oder wie weit sich bei gleicher Grenzkonzentration die Volumina herabdrücken lassen;

vorläufig ist die Erfassungsgrenze $4\,\mu g = 10^{-5,4}$ g und die Grenzkonzentration 0,06 μg/ml; nach der in diesem Heft gegebenen Anregung (S. 650) wäre die Probe also durch (7,2—5,4) zu kennzeichnen, woraus sich sofort das Volumen der angewandten Probelösung zu $10^{7,2-5,4} = 10^{1,8} = 60$ ml ergibt.

Zusammenfassung

Die auf Eisen zu prüfende, leicht saure Lösung wird mit Ammoniumthiocyanat versetzt, mit Äther überschichtet und in einem verschlossenen Kolben gerührt; in dem Äther hängt ein Reagenspapier mit einem kleinen, frisch bereiteten Fleck von Kalium-Zink-Ferrocyanid. Bei einer Eisenkonzentration von 10^{-8} in der Probelösung färbt sich der Fleck blau.

Summary

The solution to be tested for iron should be slightly acidic. It is treated with ammonium thiocyanate, over layered with ether, and stirred in a closed flask. A reagent paper carrying a small freshly prepared fleck of potassium zinc ferrocyanide is hung in the ether. The fleck turns blue at a concentration of iron of 10^{-8}.

Résumé

La solution légèrement acide dans laquelle on doit rechercher le fer est additionnée de thiocyanate d'ammonium, recouverte d'une couche d'éther et agitée dans un ballon fermé; dans l'éther est suspendu un papier réactif portant une petite tache fraîchement préparée de ferrocyanure de zinc et de potassium. Pour une concentration de fer dans la solution à essayer égale à 10^{-8} la tache se colore en bleu.

Literatur

[1] *F. L. Hahn*, Z. analyt. Chem. **160**, 259 (1958).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der
L. Eötvös-Universität, Budapest

Acidimetrische und jodometrische Bestimmungen mit dem Hochfrequenz-Titrimeter*

Von

E. Pungor und L. Balázs

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 14. März 1960)

In einer früheren Arbeit[1] stellten wir jene untersten Konzentrationsgrenzen fest, bis zu denen das bei 130 MHz arbeitende Hochfrequenztitrimeter noch angewandt werden kann. In dieser Arbeit sollen nun einige, auch praktisch wichtige analytische Probleme untersucht werden. Es schien uns dabei zweckmäßig, auch jene bei zwei- und mehrbasischen organischen Säuren auftretenden Erscheinungen zu behandeln, die eventuell zu Mißverständnissen führen, zumal bei der Titration einer solchen Säure zwei Phasen unterschieden werden können.

Methode

Das Hochfrequenztitrimeter arbeitet bei einer Frequenz von 130 MHz nach dem Prinzip der Veränderung der scheinbaren Kreisgüte[2]. Die Elektroden sind Kupferringe, in die ein 200 ml fassendes Becherglas paßt, das mit einer Metallringplatte fixiert werden kann, die gleichzeitig auch die über das Gefäß gestreute Hochfrequenzenergie erdet. Das Becherglas wird mit 150 ml Flüssigkeit gefüllt und die Titration mit einer 12-ml-Bürette oder gelegentlich mit einer Mikrobürette durchgeführt. Die Lösung wird mit Hilfe eines magnetischen Rührers gerührt.

Die Titrationskurven mehrbasischer organischer Säuren

Zu den Untersuchungen wurden analytisch reine Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure und Zitronensäure verwendet. Da die letzten Dis-

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

soziationskonstanten dieser Säuren kleine Werte sind (s. Tabelle 1), wurde die Titration mit einer schwachen Base, namentlich mit 0,1-n Ammoniumhydroxyd durchgeführt. Die erhaltenen Titrationskurven sind in Abb. 1 wiedergegeben. Danach können die Wasserstoffionen

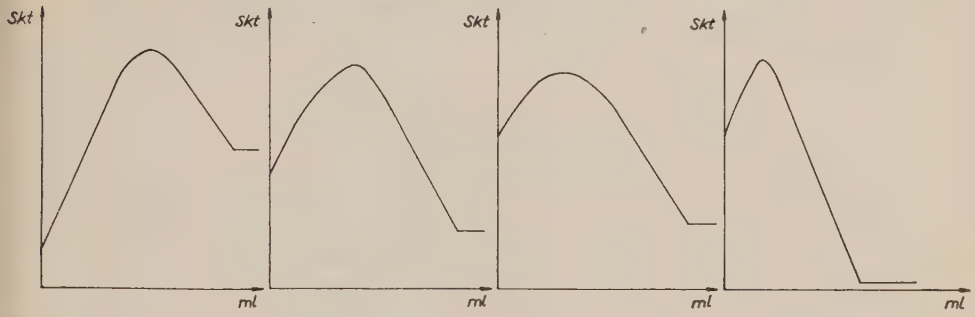


Abb. 1

zweibasischer Säuren anscheinend getrennt titriert werden. Zwischen den beiden Äquivalenzpunkten besteht jedoch keine stöchiometrische Übereinstimmung. Um diese Frage näher untersuchen zu können, wurden die Dielektrizitätskonstanten durch Veränderung des Alkoholgehalts des Mediums variiert und die Titrationskurven erneut aufgenommen. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, zeigten die Titrationskurven mit Zunahme des Alkoholgehalts eine Änderung, bei der sich die Stelle des Maximums, das dem ersten Knickpunkt entspricht, zu den niedrigeren Verbrauchswerten hin verschob.

Tabelle 1. Dissoziationskonstanten einiger mehrbasischer Säuren*

Substanz	Temp. °C	Dissoziationskonstante
Oxalsäure K_1	25	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$
K_2	25	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$
Malonsäure K_1	25	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
K_2	25	$8{,}0 \cdot 10^{-7}$
Weinsteinsäure K_1 ...	25	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$
K_2 ...	25	$2{,}8 \cdot 10^{-5}$
Zitronensäure K_1	25	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$
K_2	25	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
K_3	25	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$

* Analytisches Taschenbuch (ung.) Müszaki Könyvkiadó, Budapest 1955.

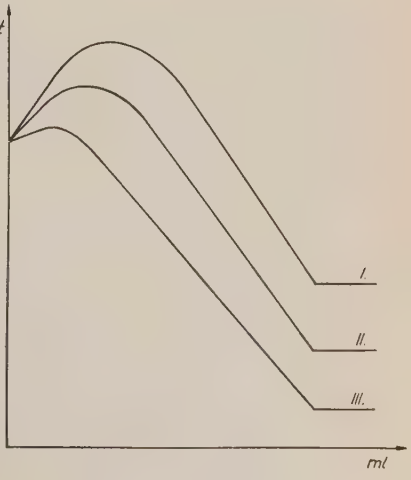


Abb. 2

Vom analytischen Gesichtspunkt aus gesehen, liefert die bis zum letzten Endpunkt geführte Titration der mehrbasischen organischen Säuren gute Ergebnisse. Die Resultate der mit Ammoniumhydroxyd bis zum letzten Äquivalenzpunkt geführten Titrationen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wie aus den Werten hervorgeht, können die Bestimmungen mit einer Genauigkeit von zirka 1 bis 2 Tropfen durchgeführt werden.

Tabelle 2. Bestimmung organischer Säuren

Maßlösung 0,1-n NH_4OH

	Säuregehalt mg	Verbrauch an 0,1-n NH_4OH		
		ber.	gef.	ml
Oxalsäure, $C_2H_2O_2 \cdot 2\,H_2O$	63,9	10,14	10,11	— 0,03
			10,11	— 0,03
Malonsäure, $C_3H_4O_4$	52,8	10,14	10,16	+ 0,02
			10,11	— 0,03
Weinsteinsäure, $C_4H_6O_6$	75,9	10,11	10,15	+ 0,04
			10,10	— 0,01
			10,15	+ 0,04
Zitronensäure, C_6H-O- $\cdot H_2O$	50,4	7,20	7,24	+ 0,04
			7,19	— 0,01
	24,7	3,53	3,53	+ 0,03

Bestimmung von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat nebeneinander

Die Bestimmung des Hydrogencarbonatgehalts von Natriumcarbonatproben ist eine auch praktisch wichtige Frage. Gemäß der durch *Winkler* und *Warder* ausgearbeiteten Methode wird diese Bestimmung mit Hilfe von Farbindikatoren durchgeführt. Deren p_H-Wert verursacht jedoch eine umständliche Einstellung des Titrationsendpunktes. Die Hochfrequenzindikation ist von diesem Faktor unabhängig und ermöglicht eine einfache Feststellung des Endpunktes. Bei Anwendung der Hochfrequenzmethode wird die Bestimmung solcher Gemische in zwei Phasen durchgeführt. Zuerst wird das Carbonation bis zur Stufe Hydrogencarbonat titriert. Diese Titrationskurve zeigt Abb. 3; aus dieser geht hervor, daß der Endpunkt bei Titration des Carbonats mit Essigsäure durch einen nahezu horizontalen Kurvenabschnitt charakterisiert wird. Der Äquivalenzpunkt läßt sich mit vollkommener Sicherheit feststellen.

Als zweite Phase der Titration wird die gesamte Säureäquivalenz des Carbonats und Hydrogencarbonats bestimmt. Zu diesem Zweck wird die Lösung mit überschüssiger 0,1-n Salzsäure ausgekocht, das Volumen mit ausgekochtem und abgekühltem dest. Wasser auf 150 ml ergänzt

und der Salzsäureüberschuß mit Hilfe der Hochfrequenzindikation zurücktitriert. Die Ergebnisse solcher Titrationen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Wir verglichen die mit der Hochfrequenzmethode erhaltenen Ergebnisse mit den nach der Warderschen Methode erhaltenen Werten, wobei sich zeigte, daß die mit den erwähnten beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse innerhalb einer Fehlergrenze von 1% übereinstimmen. Der Vorzug der Hochfrequenzmethode besteht darin, daß der Endpunkt sehr genau und mit großer Sicherheit festgestellt werden kann und die Titration dabei nur sehr wenig Zeit beansprucht. Die Titration wird nämlich so durchgeführt, daß man größere Mengen der Titrierflüssigkeit in die zu untersuchende Lösung einlaufen läßt und den Endpunkt dann aus dem Schnittpunkt der Geraden feststellt. (In diesem Falle wird nämlich während der Titration infolge der Änderungen der Leitfähigkeit noch auf dem nicht gekrümmten Abschnitt der Hochfrequenzkalibrationskurve gearbeitet.)

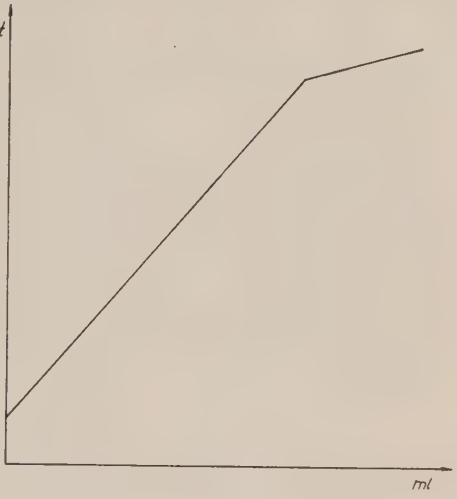


Abb. 3

Tabelle 3. Bestimmung von Carbonat und Hydrogencarbonat nebeneinander

Maßlösungen: 0,1-n HCl, 0,1-n NaOH, 0,1-n CH_3COOH

	$NaHCO_3$ mg	Na_2CO_3 mg	Verbrauch an 0,1-n CH_3COOH		Δ ml	Verbrauch an 0,1-n HCl		Δ ml
			nach *Warder*	Hochfrequenztitration		nach *Warder*	Hochfrequenztitration	
1	16,6	42,8	4,04	4,03	— 0,01	10,06	9,97	— 0,09
				4,05	+ 0,01		10,04	— 0,02
				4,01	— 0,03		9,97	— 0,09
2	31,4	35,1	3,31	3,29	— 0,02	10,36	10,33	— 0,03
				3,32	+ 0,01		10,35	— 0,01
				3,27	— 0,04		10,28	— 0,08
3	66,0	15,5	1,46	1,47	+ 0,01	10,77	10,75	— 0,02
				1,44	— 0,02		10,75	— 0,02
				1,52	+ 0,06			

Oxydationen mit Jod

Bei den nachstehend beschriebenen Titrationen bedeutete die Oxydation mit Jod auch gleichzeitig den Eintritt von Sauerstoff in das zu oxydierende Molekül, ein Prozeß, der mit Protonenabgabe verbunden ist. Bei diesen Titrationen ist es nicht zweckmäßig, kaliumjodidhaltige Jodlösung zu verwenden, da in diesem Falle die Leitfähigkeit des Kaliumjodids im Laufe der Titration die Leitfähigkeit der während der Reaktion gebildeten Ionen additiv erhöht, und man so zu schwer auswertbaren Kurven gelangt. Das Jod ist in Wasser nur sehr wenig löslich; wir lösten das Jod daher in einem Lösungsmittel mit geringerer Dielektrizitätskonstante. Für diesen Zweck schien uns das Methanol am besten geeignet zu sein.

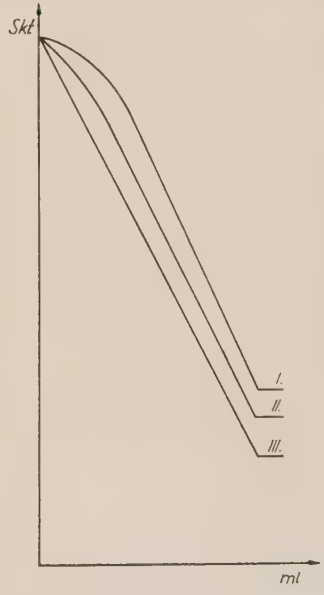


Abb. 4

Die Untersuchungen wurden auf die Bestimmung von Sulfit, Antimon und Arsen ausgedehnt. Das Sulfit wurde in mit Essigsäure auf Methylrot schwach angesäuerter Lösung titriert. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, veränderte die Erhöhung der Essigsäurekonzentration den Anfangsabschnitt der Titrationskurven. Unseren Erfahrungen nach erhält man die besten Titrationskurven, wenn zu einem Volumen von 150 ml 4 bis 5 ml 10%ige Essigsäure zugegeben werden.

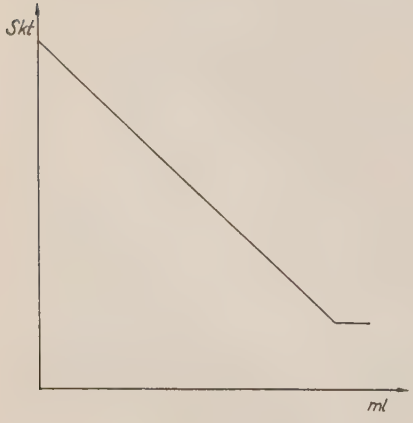


Abb. 5

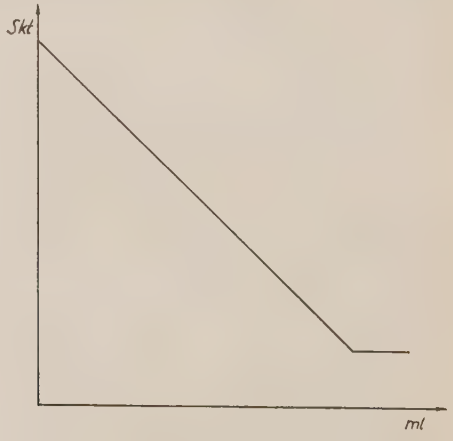


Abb. 6

Im Interesse der Oxydation wird die Titration des dreiwertigen Arsens in schwach alkalischem Medium durchgeführt. Um keine zu große Leitfähigkeit der Lösung zu verursachen, wurde diese mit Ammoniak gepuffert. Wir verwendeten für Lösungsvolumina von 150 ml etwa 15 ml 2-n Ammoniumhydroxyd. Unter diesen Bedingungen konnte das zwischen Arsen und Jod bestehende Redoxgleichgewicht vollkommen in Richtung der Oxydation des Arsens verschoben werden. Die Titrationskurve ist auf Abb. 5 dargestellt.

Ähnlich wie beim Arsen wird auch die Bestimmung des Antimons mit Jodlösung in schwach alkalischem Medium durchgeführt. Zur Hintanhaltung der Hydrolyse des Antimons muß die Lösung jedoch auch Seignettesalz enthalten. Der so gebildete Antimonkomplex liefert mit Jodlösung die aus Abb. 6 ersichtliche Titrationskurve. Die Ergebnisse unserer mit den drei erwähnten Stoffen durchgeführten Bestimmungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Wie daraus hervorgeht, liefert die Anwendung von Jodlösung in Kombination mit der Hochfrequenzindikation sehr gute Ergebnisse.

Tabelle 4. Bestimmung von Sulfit, Arsen(III) und Sb(III)

Maßlösung: 0,1-n methanolische Jodlösung

Sulfit

	mg Na_2SO_3	ml ber.	ml gef.	Δ ml
1	42,2	6,70	6,70	— 0,03
			6,67	
2	22,7	3,60	3,60	—
			3,60	—
			3,60	—
3	9,6	1,53	1,50	— 0,03
			1,50	— 0,03

Arsen(III)

	mg As_2O_3	ml ber.	ml gef.	Δ ml
	48,6	9,82	9,80	— 0,02
			9,85	+ 0,03
			9,80	— 0,02

Antimon(III)

	mg Sb_2O_3	ml ber.	ml gef.	Δ ml
	37,2	5,11	5,15	+ 0,04
			5,10	— 0,01
			5,20	+ 0,09

Die Untersuchungen mit der Hochfrequenzendpunktanzeige sollen im weiteren auch auf Titrationen nach *Karl Fischer* und auf das Studium anderer Oxydationen mit Jod ausgedehnt werden.

Zusammenfassung

Mehrbasische Säuren wurden mit NH_4OH hochfrequenztitrimetrisch bestimmt. Hierbei ergaben sich Zusammenhänge zwischen dem Charakter der Titrationskurve und der Dielektrizitätskonstante der Lösung. Carbonat und Hydrogencarbonat wurden nebeneinander bestimmt. Auch einige Beispiele jodometrischer Titrationen werden angeführt.

Summary

Polybasic acids were determined with NH_4OH by high frequency titrimetry. Relations were found between the character of the titration curves and the dielectric constants of the solutions. Carbonate and bicarbonate were determined in the presence of each other. Several examples are cited also of iodometric titrations.

Résumé

Dosage d'acides polybasiques par titrimétrie haute fréquence à l'aide d'ammoniaque. L'allure de la courbe de titrage est fonction de la constante diélectrique de la solution. Les carbonates et les carbonates acides sont déterminés en présence les uns des autres. Les auteurs donnent également quelques exemples de titrages iodométriques.

Literatur

[1] *E. Pungor* und *L. Balázs*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 118.
[2] *E. Pungor*, Z. analyt. Chem. **154**, 1 (1957).

Department of Chemistry, Brooklyn College, Brooklyn 10, N. Y.

Titanous Chloride as a Reagent for Quantitative Organic Micro Analysis. II*. Microdetermination of Azo and Diazonium Compounds and of Nitro Arylhydrazines**

By

James V. Earley and **T. S. Ma**

(Received March 19, 1960)

The reduction of azo compounds and nitrophenylhydrazines was studied by *Knecht*, *Hibbert*, and *Thompson*[1–3], *Evenson* and *Nagel*[4,5], *Fainer*, *Meyers*, and *Keirstead*[6], *Callan*[7], *Veibel*[8], *Large* and *Stubbs*[9], *Bottei* and *Furman*[10], *Rathsburg*[11], *Shaefer* and *Becker*[12], and by *Robinson*[13].

The authors of this report found that the titration with titanous chloride at room temperature and in presence of acetate buffer[14] may be used for the determination of azo compounds, diazonium compounds, and nitro arylhydrazines. The reaction of azo compounds may be represented as follows[1],

$$C_6H_5N{=}NC_6H_4NH_2 + 4\ TiCl_3 + 4\ HCl \rightarrow C_6H_5NH_2 + \\ + p\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 + 4\ TiCl_4.$$

Diazonium compounds may react according to[3],

$$2\ C_6H_5N_2Cl + 2\ TiCl_3 + 2\ HCl \rightarrow C_6H_5N{=}N(NH_2)NC_6H_5 + 2\ TiCl_4$$

and the nitro arylhydrazines consume $TiCl_3$ in correspondence with equation,

$$p\text{-}NO_2C_6H_4NHNH_2 + 8\ TiCl_3 + 8\ HCl \rightarrow p\text{-}C_6H_4(NH_2)_2 + 8\ TiCl_4 + \\ + NH_3 + 2\ H_2O.$$

The benzidine rearrangement mentioned by *Veibel*[8] was observed in the instance of azobenzene only, and there it took place quantitatively. Chlorination, mentioned by various workers as interfering with the titration, is probably prevented by the addition of sodium acetate.

---

* For Part I see reference [14].

** On the occasion of the hundredth return of *Friedrich Emich*'s birthday.

It was also discovered that titration in concentrated hydrochloric acid permitted determination of a majority of azo and nitroso compounds in presence of many nitro compounds. Especially mononitro compounds are not reduced by titanous chloride in strong hydrochloric acid if the reactivity of the nitro group is not increased by substitution.

The titrations were performed as described in the first communication[14]. Experiments showed that the reduction of the azo group and of nitro arylhydrazines with an excess of titanous chloride in a solution buffered with sodium acetate required less than three minutes. Direct titration using the disappearance of the color of the azo compounds was not feasible; because of the small volume of titrated solution, the color became finally so weak that the endpoint could not be adjusted with the desirable precision. Complete reduction of diazonium compounds required a large excess of titanous chloride, twice the stoichiometrically needed amount or more, and an extension of the waiting time to ten minutes. For this reason, no advantage could be seen in diluting the titrant below 0.03 normal even though the diazonium group requires only two equivalents of it.

Apparatus and Reagents

The apparatus and reagents were identical with those described in the preceding paper[14]. All of the azo compounds and arylhydrazines had been recrystallized at least once, before they were analyzed.

Procedures

Determination of Azo Groups. Weigh a 4- to 9-mg sample of the compound in a charging tube and introduce the sample into the reaction flask which contains 5 to 10 ml of distilled water or 95% ethanol. Attach the flask to the Machlett micro buret, and dissolve the sample by stirring with a magnetic stirrer. Add 5 ml of 2.5 *M* sodium acetate solution to the flask and, after connecting the tubing from the bubble counter to one of the side arms, flush the apparatus with nitrogen for 5 minutes at the rate of 20 ml per minute. Introduce titanous chloride until the solution turns deep violet (1 to 2 ml excess). Wait 3 minutes and then add 4 ml of 12 *M* hydrochloric acid to the reaction mixture. Detach the flask from the Machlett micro buret. Titrate with standard ferric alum solution and add 2 ml of 2.5 *M* ammonium thiocyanate as indicator when the blue color of the titanous chloride nearly disappears. A pink coloration, lasting at least 1 minute, is taken as the end point.

A blank must be performed with the reagents and the titanous chloride. To determine methyl orange, the buffer solution should be added after the titanous chloride has been introduced, otherwise the compound will precipitate out. An excess of at least 100 per cent of titanous chloride

is necessary for the reduction of Congo red. The reduction products from *p*-nitrobenzeneazochromotropic sodium salt give a red coloration which obscures the end point, but by taking a small sample, the color may be weakened so that the red color of the indicator may be observed.

Titration of Azo Compounds in the Presence of Nitro Compounds and Nitro Arylhydrazines. Weigh a 3 to 8 mg sample of an azo compound, and introduce it into the reaction flask containing 5 to 10 ml of distilled water or 95% ethanol. Add 3 to 8 mg of a nitro compound or a nitro arylhydrazine, and connect the flask to the Machlett microburet. Stir the solution with a magnetic stirrer until the samples are dissolved, and then introduce 4 ml of 12 *M* hydrochloric acid. After flushing with nitrogen for 5 minutes, add about 6 ml of titanous chloride which is equivalent to at least a 100% excess. When reduction is complete after about 3 minutes, backtitrate with a solution of ferric alum and 2 ml of 2.5 *M* ammonium thiocyanate to a pink endpoint lasting at least 1 minute. Perform blanks with the same procedure and reagents.

Determination of Diazonium Groups. Transfer 7 to 9 mg sample to the reaction flask and dissolve it in 5 ml of water. Add 5 ml of 2.5 *M* sodium acetate, and pass nitrogen through the apparatus for 15 minutes. Add about a 100 per cent excess of titanous chloride, and continue stirring the reaction mixture for 10 minutes before adding 4 ml of 12 *M* hydrochloric acid. Disconnect the flask from the Machlett microburet, and backtitrate with a solution of ferric alum. Add 2 ml of 2.5 *M* ammonium thiocyanate near the end point. The end point is reached when the red color persists for at least 1 minute. Perform a blank determination.

Determination of Nitro Arylhydrazines. Nitro arylhydrazines are determined by the procedure described above for the azo groups; 95% ethanol is used for solvent.

Titration of Nitro Arylhydrazines in Presence of Non-Reducible Hydrazines. A sample of the nitro arylhydrazine (2 to 3 mg) and an about equal amount of a non-reducible hydrazine are separately weighed, introduced to the reaction flask, and dissolved in 10 ml of 95% ethanol. The rest of the procedure is then identical with that described for the azo groups.

Results and Conclusions

The results of duplicate determinations of twelve azo compounds are listed in Table I. The accuracy is found to be $\pm$ 0.2%. With the exception of Congo red, which required about 100 per cent excess of the reagent, all compounds were easily reduced by 15 to 20% excess of titanous chloride. Only two equivalents of titanous chloride are consumed by the reaction with azobenzene because a quantitative benzidine rearrangement occurs. Other compounds require four equivalents.

Table I. Determination of Azo Compounds with 4 to 8 mg of Sample

Compound	Azo Group		Relative Error %
	Theory %	Found %	
2-Amino-5-azo-toluene	12.43	12.44	+ 0.08
		12.45	+ 0.16
p-Dimethylaminoazobenzene	12.43	12.39	— 0.32
		12.42	— 0.08
1-*p*-Sulfophenylazo-2-naphthol-6-sulfonate Na salt	6.19	6.18	— 0.16
		6.17	— 0.32
1-Pseudocumylazo-2-naphthol-3,6-disulfonate Na salt	5.67	5.65	— 0.35
		5.66	— 0.18
p-Aminoazobenzene	14.21	14.23	+ 0.14
		14.29	+ 0.56
Dihydroxyazobenzene-4′-sulfonate Na (2,4)	8.86	8.92	+ 0.68
		8.87	+ 0.11
Methyl Orange	8.56	8.57	+ 0.12
		8.53	— 0.35
Congo Red	8.03	8.11	+ 1.00
		8.08	+ 0.62
Azobenzene	15.38	15.32	— 0.39
		15.35	— 0.19
Methyl Red	10.40	10.38	— 0.19
		10.37	— 0.29
p-Nitrobenzeneazoresorcinol	100.00*	100.22	+ 0.22
		100.41	+ 0.41
p-Nitrobenzeneazochromotropic Na salt	100.00*	100.69	+ 0.69
		99.58	— 0.42

* Calculated as % compound.

Titrations of azo compounds in the presence of nitro compounds and nitro arylhydrazines was successful with seven of the twelve test substances, see Table II. In some instances, when complete reduction of the azo group did not occur, it was found that the addition of the ammonium thiocyanate indicator to the reaction mixture, one minute before the back titration with ferric alum, enabled the reaction to go to completion almost immediately. Five of the azo compounds could not be reduced quantitatively under the same conditions.

Table II. Determination of Azo Compound in Presence of Nitro Compounds

Mixture titrated	Azo Group		Relative Error %
	Theory %	Found %	
2 mg 2-Amino-5-azotoluene and 3 mg *p*-Nitrotoluene	12.43	12.39	— 0.32
4 mg 2-Amino-5-azotoluene and 5 mg *p*-Nitrotoluene	12.43	12.41	— 0.16
4 mg *p*-Aminoazobenzene and 3 mg *p*-Nitroaniline	14.21	14.13	— 0.56
4 mg *p*-Aminoazobenzene and 4 mg *p*-Nitroaniline	14.21	14.16	— 0.35
4 mg *p*-Dimethylaminoazobenzene and 3 mg *p*-Nitrophenylhydrazine	12.43	12.36	— 0.56
4 mg *p*-Dimethylaminoazobenzene and 5 mg *p*-Nitrophenylhydrazine	12.43	12.36	— 0.56
8 mg Azobenzene and 4 mg *p*-Nitrophenylacetonitrile	15.38	15.35	— 0.19
7 mg Azobenzene and 5 mg *p*-Nitrophenylacetonitrile	15.38	15.36	— 0.13
4 mg Methyl Red and 2 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazine	10.40	10.35	— 0.48
5 mg Methyl Red and 2 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazine	10.40	10.38	— 0.19
6 mg Dihydroxyazobenzene-4′-sulfonate Na (2,4) and 4 mg Nitrobenzene	8.86	8.83	— 0.34
7 mg Dihydroxyazobenzene-4′-sulfonate Na (2,4) and 5 mg Nitrobenzene	8.86	8.82	— 0.45
7 mg *p*-Nitrobenzeneazoresorcinol	10.81	10.78 10.85	— 0.28 + 0.37

Four diazonium salts were titrated, and the results are shown in Table III. Since the purity of these compounds was not known, the relative error was not calculated. The percentage of compound found was based on the molecular weight given by the manufacturer. It will be noted that the results for three of the samples are close to the values specified. One substance gave very low results, but the duplicate determinations show good precision. Contrary to the finding of *Knecht* and *Thompson*[3], no difficulties due to reoxidation of the products were encountered. There was also no increase in the blank though the reaction time was increased to ten minutes.

Table III. Determination of Diazonium Compounds with Samples of 8 mg

Compound	Compound	
	Theory* %	Found %
p-Diazodimethylaniline $ZnCl_2$, M. Wt. 356	102.00	101.25 101.13
p-Diazodiethylaniline $ZnCl_2$, M. Wt. 280	96–98	94.93 95.21
p-Diazo-*N*-ethyl-*N*-hydroxyethylaniline $ZnCl_2$, M. Wt. 296	96–98	98.33 98.64
p-Diazo-*N*-ethyl-*N*-benzylaniline $ZnCl_2$, M. Wt. 342	96–98	80.53 81.01

* Percentages given by the supplier (Fairmount Chemical Co.).

Table IV. Determination of 3 to 4 mg of Nitro Arylhydrazines

Compound	Compound		Relative Error %
	Theory %	Found %	
p-Nitrophenylhydrazine	100.00	99.29 99.61	— 0.71 — 0.39
2-4-Dinitrophenylhydrazine	100.00	100.16 99.72	— 0.16 — 0.28

Phenylhydrazine hydrochloride, *p*-bromophenylhydrazine hydrochloride, 2,5-dichlorophenylhydrazine, *p*-nitrophenylhydrazine, and 2,4-dinitrophenylhydrazine were tested with the procedure given above. Only the nitrosubstituted phenylhydrazines were reduced, see Table IV; the other three compounds were not affected in the sodium acetate buffer and not when hydrochloric acid was used. Therefore, when

mixtures containing the nitrophenylhydrazine and a non-reducible phenylhydrazine were analyzed, the results, Table V, agree closely with the amounts of the nitro compound present in the mixture. It should be noted that both the nitro group and the hydrazino group of the nitro arylhydrazines are reduced under the experimental conditions.

Table V. Determination of Nitro Arylhydrazine in the Presence of Non-reducible Arylhydrazines

Mixture titrated	Nitro Aryl Hydrazine		Relative Error %
	Theory 100 val	Found 100 val	
2 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazine and 4 mg *p*-Bromophenylhydrazine hydrochloride	20.12	20.11	— 0.05
3 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazine and 4 mg *p*-Bromophenylhydrazine hydrochloride	18.49	18.57	+ 0.49
3 mg *p*-Nitrophenylhydrazine and 3 mg 2,5-Dichlorophenylhydrazine	15.54	15.51	— 0.19
3 mg *p*-Nitrophenylhydrazine and 3 mg 2,5-Dichlorophenylhydrazine	15.67	15.67	0.00
3 mg *p*-Nitrophenylhydrazine and 4 mg Phenylhydrazine hydrochloride	15.10	15.16	+ 0.40
3 mg *p*-Nitrophenylhydrazine and 3 mg Phenylhydrazine hydrochloride	15.57	15.59	+ 0.13

Acknowledgement

We wish to thank Mr. *F. von Hessert* of Fairmount Chemical Co., Newark, N. J., for the gift of the diazonium compounds.

Summary

Procedures for the microtitration with titanous chloride of azo and diazonium compounds and of nitro arylhydrazines are described. Nitro arylhydrazines can be determined in presence of arylhydrazines, and some azo compounds can be determined in the presence of a number of nitro compounds, especially mononitro compounds.

Zusammenfassung

Vorschriften für die Ausführung von Mikrotitrationen von Azo- und Diazoniumverbindungen und von Nitroarylhydrazinen werden angegeben. Die wäßrige oder alkoholische Lösung wird mit Natriumacetat und einem Überschuß von $TiCl_3$ versetzt, der nach kurzer Wartezeit mit Eisenalaunlösung und Rhodanid als Indikator zurücktitriert wird. Nitroarylhydrazine können in Gegenwart von Arylhydrazinen titriert werden, da deren Reduktion unter den Versuchsbedingungen nicht eintritt. Verschiedene Azoverbindungen können in Gegenwart einer Reihe von Nitroverbindungen, besonders Mononitroverbindungen, bestimmt werden, wenn die Titration in stark salzsaurer Lösung erfolgt.

Résumé

On donne des recommandations pour l'exécution des microdosages des composés azo et diazoïques et des nitroarylhydrazines. La solution aqueuse ou alcoolique est additionnée d'acétate de sodium et d'un excès de trichlorure de titane que l'on titre en retour, après un intervalle de temps très court, par une solution d'alun de fer et le thiocyanate comme indicateur. On peut titrer les nitroarylhydrazines en présence des arylhydrazines, puisque leur réduction ne se produit pas dans les conditions de l'expérience. On peut doser des composés azoïques variés en présence d'une série de composés nitrés, sauf les composés mononitrés, quand le titrage s'effectue en solution fortement chlorhydrique.

Literature

[1] *E. Knecht* and *E. Hibbert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3819 (1907).
[2] *E. Knecht* and *E. Hibbert*, J. Chem. Soc. London **125**, 1537 (1924).
[3] *E. Knecht* and *L. Thompson*, J. Soc. Dyers Colourists **36**, 215 (1920).
[4] *O. L. Evenson*, J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **27**, 370 (1944).
[5] *O. L. Evenson* and *R. H. Nagel*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **3**, 167 (1931).
[6] *F. L. Fainer*, *J. L. Meyers* and *K. F. Keirstead*, Canad. J. Chem. **30**, 498 (1952).
[7] *T. Callan*, J. Soc. Chem. Ind. **47**, 329 (1928).
[8] *S. Veibel*, Canad. J. Chem. **32**, 638 (1954).
[9] *N. R. Large*, *F. J. Stubbs*, and *C. N. Hinshelwood*, J. Chem. Soc. London **1954**, 2736.
[10] *R. S. Bottei* and *N. H. Furman*, Analyt. Chemistry **29**, 119 (1957).
[11] *H. Rathsburg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3183 (1921).
[12] *W. E. Shaefer* and *W. W. Becker*, Analyt. Chemistry **19**, 307 (1947).
[13] *I. Robinson*, J. Soc. Chem. Ind. **35**, 35 (1916).
[14] *T. S. Ma* and *J. V. Earley*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 129.

Emich's Contribution to Qualitative Organic Elementary Microanalysis*

By

J. B. Niederl** and **J. A. Sozzi**†

(Received March 24, 1960)

Emich is generally credited for his contributions to inorganic microanalysis. His activities, however, were not limited to this field, and constructive incursions of him were ventured into all other fields of chemistry including qualitative and quantitative organic analysis as well as organic synthesis.

To-day, several systematic microchemical schemes are available for the detection of the elements commonly occurring in organic compounds: the spot-test scheme of *F. Feigl*[13] and the assorted methods of *F. Schneider*[38], *Houben-Weyl*[21], and others[23a]. In the following, a simple scheme is presented, which is based upon *Emich*'s classical capillary techniques[9–12] which are known for their polished elegance and sensitivity.

Methods

Carbon[3, 5, 13a, 21a, 23, 30, 32a, 33, 34a, 38a, 49]. The *Lassaigne* test[26] as modified by *J. A. Sozzi* and *J. B. Niederl*[43] is used. The fusion may be carried out on a semi-micro or on a micro scale. The sodium cyanide formed is not only identified as Prussian blue, but also as methylamine which is easily recognized by the carbylamine reaction of *A. W. Hofmann*[20].

Hydrogen[9a, 10b, 11c, 13b, 21b, 38]. Although the detection of this element is not nearly as definite and universally applicable as the foregoing test for carbon, two calcination methods are available. The organic compound is heated either with copper oxide or with certain sulfites and thiosulfates[37].

---

* On the occasion of the hundredth return of *Friedrich Emich*'s birthday.

** Avenida Santa Fé 3388–90, Buenos Aires, Argentina. Retired, formerly with New York University, New York City, U. S. A.

† Calle Arcos 2073, Buenos Aires, Argentina. Retired, formerly with the University of Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

In either procedure, water forms and is identified as the blue copper sulfate pentahydrate in the first method and as hydrogen sulfide in the second.

Oxygen[1,24,27,41,42,48]. Even at the present time, the only certain way of proving the presence of this element in organic compounds is by quantitative methods, indirectly[21,31–35] or directly[44,45,53]. One may, however, resort to certain color reactions which reveal the presence of oxygen bearing groups[8,38c] or perform the usual sodium fusion in a closed system and in an atmosphere of hydrogen. A deflagration usually occurs. The water formed may be identified as in the foregoing tests for hydrogen.

Nitrogen[2,5a,6,9a,12a,13d,15,21c,26,38c,47,50,52]. This element is identified in exactly the same manner as carbon; naturally, the nitrogen donor is omitted. In addition *Emich*'s ammonia test[10a] with a proven sensitivity of 2 micrograms of nitrogen is available.

Halogens[4,7,10a,13e,16–19,21e,22,23,25,28,31,38d,46,49–52]. Fusion with metallic sodium, as well as oxidation with copper oxide is used. Differentiation between the halogens (chlorine, bromine, iodine) is accomplished by color reactions (fluorescein, starch) or by solubility tests on the silver halide.

Sulfur[3,7,10 11c,a,14f,21e,29,36,39,40,52]. The same methods are used as for the halogens. Final identification is accomplished by the color reaction with sodium nitroprusside or by precipitation of either lead sulfide or barium sulfate. *Emich* used the last-mentioned test and obtained positive tests with 0.05 μg sulfur[12a].

For the details of the performance of the listed tests, the reader is referred to a book by the authors[33a].

Summary

Using *Emich*'s classical capillary technique, a simple scheme has been devised for the detection of the elements most frequently occurring in organic compounds.

Zusammenfassung

*Emich*s Arbeitsweise im „ausgezogenen Röhrchen" erlaubt den Nachweis der in organischen Verbindungen am häufigsten vorkommenden Elemente.

Résumé

En utilisant la technique classique du capillaire d'*Emich*, on a imaginé une méthode de détection simple des éléments que l'on rencontre le plus fréquemment dans les composés organiques.

Resumen

Aplicación de technica capilar clasica de *Emich* resulta en la evolución de una sistema simple para la detección de los elementos mas frequentamente encontrados en compuestos organicos.

Literature

[1] *V. A. Aluise*, Analyt. Chemistry **21**, 746 (1949).

[2] *L. Barkenbus* and *R. H. Baker*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 135 (1937).

[3] *H. Behrens* and *A. Kley*, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, 4th Ed. Leipzig: L. Voss. 1921. (a) p. 120; (b) p. 329.

[4] *F. Beilstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **5**, 620 (1872).

[5] *A. A. Benedetti-Pichler*, Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis. New York: Wiley. 1942. pp. 48, 70, 77.

[6] *K. Bürger*, Z. angew. Chem. **54**, 479 (1941); **55**, 245 (1942).

[7] *L. Carius*, Ann. Chem. **116**, 1 (1860); **136**, 129 (1865); **146**, 301 (1868).

[8] *A. Davidson*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 40 (1940).

[9] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie, 2nd Ed. Munich: Bergmann. 1926. p. 124.

[10] *F. Emich*, Methoden der Mikrochemie, Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Berlin and Vienna: Urban and Schwarzenberg. Part. I, Sect. 3, 1916. (a) pp. 90–97; (b) pp. 97–99; (c) pp. 99–101.

[11] *F. Emich* and *F. Schneider*, Microchemical Laboratory Manual. New York: Wiley. 1932. p. 117.

[12] *F. Emich*, (a) Z. analyt. Chem. **56**, 1 (1917); (b) **32**, 163 (1893); (c) Mh. Chem. **38**, 210 (1917).

[13] *F. Feigl* and *R. E. Oesper*, Spot Tests in Organic Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1956. (a) pp. 73–77; (b) pp. 77–80; (c) pp. 101–102; (d) pp. 90–96; (e) pp. 80to 87; (f) pp. 87–90.

[14] *F. Feigl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 157.

[15] *D. G. Foulke* and *F. Schneider*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 104 (1938).

[16] *L. Gattermann* and *H. Wieland*, Die Praxis der organischen Chemie. Berlin: de Gruyter. 1948.

[17] *A. Gilman* and *Kilby*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1575 (1939).

[18] *A. Hach* and *H. M. Franke*, Mikrochem. **33**, 135 (1948).

[19] *D. F. Hayman*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 470 (1939).

[20] *A. W. Hofmann*, Z. analyt. Chem. **8**, 83 (1869).

[21] *A. M. Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, Vol. II. Stuttgart: Thieme. 1953. (a) pp. 9–10; (b) p. 10; (c) pp. 10–11; (d) pp. 14–16; (e) pp. 17–18.

[22] *M. Hunsdiecker*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76** B, 264 (1943).

[23] *M. Jurecek* and *S. Muzik*, Chem. Listy **44**, 165 (1950).

[23a] *J. Körbel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1705.

[24] *M. O. Korshun*, Zavodskaya Lab. **10**, 241 (1941).

[25] *G. Kunz-Krause*, Chem. Zbl. **1915**, II, 49.

[26] *J. L. Lassaigne*, C. r. acad. sci., Paris **16**, 387 (1843); Z. analyt. Chem. **48**, 367 (1843).

[27] *L. A. Levy*, Chem. Zbl. **1912**, I, 1503.

[28] *R. Lorenz* and co-workers, Z. anorg. Chem. **136**, 90 (1924).

[29] *J. K. Marsh*, Amer. J. Science **11**, 240 (1889).

[30] *E. Müller*, J. prakt. Chem. (2) **95**, 53 (1917).

[31] *M. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung. Berlin: 1916. p. 209.

[32] *J. B. Niederl* and *V. Niederl*, Micromethods of Quantitative Organic Analysis, 2nd ed. New York: Wiley. 1942. p. 290.

[33] *J. B. Niederl* and *J. R. Meadow*, Mikrochem. **9**, 350 (1931).

[33a] *J. B. Niederl* and *J. A. Sozzi*, Microanalysis Elemental Organico. Buenos Aires: Methopress. 1958.

[34] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3rd ed. Berlin: J. Springer. 1930. (a) pp. 21–90; (b) pp. 131–150.

[35] *F. Pregl*, Quantitative organische Mikroanalyse, 6. Aufl., neubearbeitet von Dr. *H. Roth*, Wien: Springer-Verlag. 1949.

[36] *H. Roth*, Mikrochem. **36/37**, 379 (1951).

[37] *O. Schewket*, Biochem. Z. **224**, 328 (1930).

[38] *F. Schneider*, Qualitative Organic Microanalysis. New York: Wiley. 1946. (a) pp. 77–79; (b) pp. 92–93; (c) pp. 79–82; (d) pp. 83–86.

[39] *D. Schönn*, Z. analyt. Chem. **8**, 51, 396 (1869).

[40] *F. Schreer*, Mikrochem. **22**, 338 (1937).

[41] *M. Z. Schütze*, Z. analyt. Chem. **118**, 245 (1939).

[42] *J. A. Sozzi*, Anal. farm. bioquim. (Arg.) **14**, 2, 41 (1943).

[43] *J. A. Sozzi* and *J. B. Niederl*, Mikrochim. Acta [Wien] **10**, 1512 (1956); **11**, 496 (1957); Publ. Inst. Inv. Microquim. (Arg.) **22**, 3 (1956).

[44] *H. ter Meulen* and *A. Heslinga*, Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. Leipzig: Verlagsgesellschaft. 1927.

[45] *J. Unterzaucher* and *K. Bürger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1382–1392 (1937); **71**, 429 (1938); Mikrochim. Acta [Wien] **3**, 313 (1957).

[46] *B. van Alphen*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **52**, 567 (1933).

[47] *H. Vohl*, Dingler polytchn. J. **168**, 49 (1863).

[48] *E. E. Vonesch* and *O. R. Guagnini*, Anal. asoc. quim. (Arg.) **41**, 7 (1953); **43**, 62, 185 (1939).

[49] *G. Widmark*, Acta Chem. Scand. **7**, 1395 (1953).

[50] *C. L. Wilson*, Analyst **63**, 332 (1938).

[51] *C. L. Wilson* and *A. Wilson*, J. Chem. Soc. London **1939**, 1956.

[52] *B. Wurzschmitt*, Chem.-Ztg. **74**, 356 (1950); Mikrochem. **36/37**, 769 (1951).

[53] *W. Zimmermann*, Z. analyt. Chem. **118**, 258 (1939).

Aus dem Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Prag

Bestimmung der Acetale, Ketale und Vinyläther*

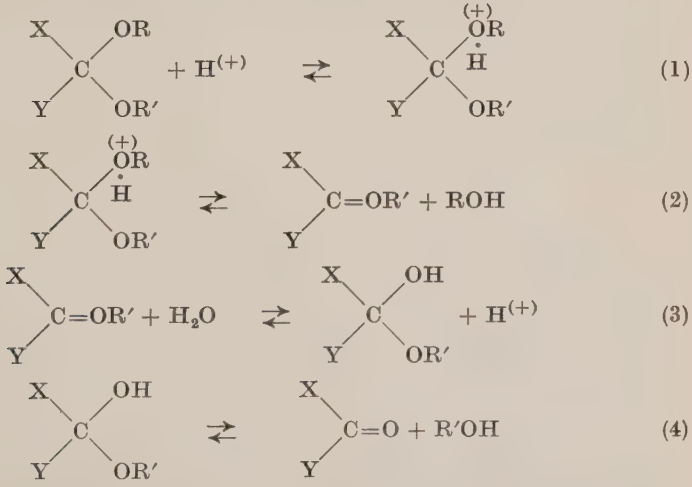
Von

Břetislav Buděšínský und **Jiří Körbl**

(Eingegangen am 28. März 1960)

Der Bestimmung von Acetalen, Ketalen und Vinyläthern geht gewöhnlich die Verseifung zu den entsprechenden Carbonylverbindungen voraus, die dann in der üblichen Weise analysiert werden. Abgesehen von gewissen Spezialmethoden, die nur bei einzelnen Stoffen oder Strukturtypen, wie z. B. bei Zuckern, Verwendung finden, kommen dazu vor allem die Hydroxylamin-, Sulfit-, Hypojodit- oder auch die 2,4-Dinitrophenylhydrazinmethode in Frage. In dieser Hinsicht sei jedoch auf die einschlägige Literatur verwiesen[1,2].

Die Hydrolyse der Acetale, Ketale und Vinyläther verläuft mit genügender Geschwindigkeit nur bei der Anwesenheit verd. Säuren[3,4]. Es wird folgender Reaktionsmechanismus angenommen:



* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

Die Reaktion nach Gl. (2) dürfte wahrscheinlich die langsamste sein, so daß der Gesamtvorgang kinetisch als monomolekular anzusehen ist[5]. Damit stimmt auch die starke Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von der Natur der Substituenten X und Y überein, die im Wege der Induktionswirkung durch ihren nukleophilen Charakter die Alkoholspaltung (ROH) stark beeinflussen[6–8].

Wir haben vor kurzem eine oxydimetrische Hydroxylaminmethode der Carbonylbestimmung vorgeschlagen[2,8]. Als Fortsetzung dieser Studie befaßten wir uns jetzt auch mit der Bestimmung von Acetalen, Ketalen und Vinyläthern. Es ist uns gelungen, ein einfaches und verhältnismäßig allgemein anwendbares Verfahren auszuarbeiten, das auf der Hydrolyse der genannten Stoffe durch Bromwasserstoffsäure, Oximierung der gebildeten Carbonylverbindungen im alkalischen Medium und potentiometrischer Titration des Hydroxylaminüberschusses beruht.

Experimenteller Teil

Reagenzien und Apparatur

Die zur gleichzeitigen Hydrolyse und Oximierung dienende Lösung ist 1,0-m in bezug auf Bromwasserstoffsäure und 0,1-m in bezug auf Hydroxylaminhydrochlorid.

Kaliumcyanoferrat(III), 0,1-m.

Kaliumhydroxyd, 10-m.

Zur Herstellung der Lösungen wurden Lachema-Präparate im Reinheitsgrad p. a. verwendet. Die benützten Acetale, Ketale und Vinyläther wurden mit den bekannten Methoden der organischen Elementar- und Gruppenanalyse überprüft.

Für die potentiometrische Titration wurde das Gerät der Firma Lautenschläger mit der Empfindlichkeit 10^{-7} A pro Skalenteil benützt. Das Elektrodensystem bestand aus Platin- und gesättigter Kalomelelektrode.

Hydrolyse von Acetalen und Ketalen

Um homogene Lösungen zu erhalten, wurde zuerst die Möglichkeit der Solvolyse in Dioxan und Acetonitril studiert. In beiden Fällen verläuft jedoch die Spaltung viel langsamer als in wäßriger Lösung gleicher Acidität. In Einklang mit früheren Untersuchungen[4,8] wurde die Geschwindigkeit der Hydrolyse in wäßriger Lösung proportional zur Säurekonzentration gefunden. Mit Rücksicht auf die Oximierung, die erst in alkalischem Medium vollständig verläuft, erwies sich eine etwa 1-n Säurekonzentration als zweckmäßig. In dieser Konzentration wurden Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure nach folgendem Verfahren geprüft:

10 ml 0,1-m $NH_2OH \cdot HCl$, das gleichzeitig 1,0-n in bezug auf die geprüfte Säure war, und zirka 1,0 mVal [in bezug auf Cyanoferrat(III)] eines Acetals oder Ketals wurden in einem kleinen geschlossenen Kolben 15 Minuten lang mittels eines magnetischen Rührers gerührt. Danach wurden 2 ml 10-m KOH zugegeben, der Kolben wieder verschlossen, die Lösung durchgemischt und weiter wie bei der eigentlichen Bestimmung verfahren.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Hydrolyse der Acetale und Ketale

Substanz	Säure	% Hydrolyse
Diaceton-2-keto-L-gulonsäure	HCl	20,5
	HBr	26,7
	H_2SO_4	25,1
2-Methoxy-2,2'-diäthoxy-isobutyronitril	HCl	43,3
	HBr	41,2
	H_2SO_4	36,1
Di-n-butylformal	HCl	4,1
	HBr	3,8
	H_2SO_4	1,2
2,4,4-Triäthoxypentan	HCl	99,5
	HBr	99,8
	H_2SO_4	99,0
1-Brom-2,2-diäthoxyäthan	HCl	16,3
	HBr	17,1
	H_2SO_4	16,4

Daraus ist zu ersehen, daß die Unterschiede bei der Benützung der drei genannten Säuren unwesentlich sind. Bei Verwendung von Schwefelsäure wird während der Oximierung Kaliumsulfat ausgeschieden; die Anwesenheit von Kaliumionen in der Lösung ist aus methodischen Gründen unvermeidbar. Schwefelsäure ist demnach weniger vorteilhaft. Aus demselben Grunde wurde auch die Prüfung von Perchlorsäure unterlassen. Am besten bewährte sich Bromwasserstoffsäure.

Bestimmung von Acetalen, Ketalen und Vinyläthern

Die Mehrzahl der Acetale, Ketale und Vinyläther wird in 1-m Bromwasserstoffsäure bei 100° C im Laufe von 30 Minuten quantitativ hydrolysiert. Bei der Bestimmung wurde wie folgt verfahren:

Ungefähr 0,8 bis 1,0 mVal des zu analysierenden Stoffes werden in einem 20-ml-Schliffkolben mit genau 10 ml Bromwasserstoff-Hydroxylaminlösung (s. Reagenzien) gemischt. Der Kolben wird geschlossen und der Stöpsel mit starken Federn oder auf eine andere geeignete Weise festgehalten, damit auch unter dem erhöhten Druck im siedenden Wasser-

bad die Dichtung tadellos bleibt. Im Wasserbad bleibt der Kolben 30 Minuten lang. Nach vollständigem Abkühlen werden 1,5 ml 10-m KOH zugegeben, der Kolben wieder geschlossen und bei Zimmertemperatur nochmals 30 Minuten stehengelassen. Danach wird der Kolbeninhalt mit Hilfe von 10 bis 15 ml Wasser und 10 ml 10-m KOH quantitativ in das Becherglas des Potentiometers übergeführt und mit 0,1-m $K_3[Fe(CN)_6]$ titriert. Das Potential der Inflexion beträgt ungefähr — 200 mV. Unter den gleichen Bedingungen wird auch ein Blindversuch durchgeführt.

1 ml 0,1-m $K_3[Fe(CN)_6]$ entspricht 0,05 Milliäquivalent Acetal-, Ketal- oder Vinyläthergruppe.

Die erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Bestimmung der Acetale, Ketale und Vinyläther

Substanz	Einwaage (mg)	Zahl der gebundenen Hydroxylaminmoleküle	Gefunden %
2,4,4-Triäthoxypentan	36,34	1	98,72
	72,15		100,24
	100,38		99,76
	121,13		99,45
	152,18		99,84
4,4-Diäthoxy-2-penten	35,17	1	101,21
	64,13		99,77
	73,32		99,13
	98,55		99,23
	120,14		99,45
Diaceton-2-keto-L-gulonsäure*	49,08	3	99,12
	65,25		99,45
	72,13		98,82
	80,44		98,92
	91,43		99,11
Paraldehyd	19,11	3	98,72
	25,36		99,11
	27,45		98,95
	32,14		99,23
	35,00		98,93
1-Methoxyäthanol	18,17	1	99,01
	20,26		99,83
	25,73		99,08
	31,42		99,41
	34,01		98,95
1-Brom-2,2-diäthoxyäthan	80,27	1	99,91
	101,02		99,20
	108,33		99,35
	112,07		100,07
	119,14		99,44

* Oximiert 60 Minuten bei Zimmertemperatur.

(Fortsetzung der Tabelle 2)

Substanz	Einwaage (mg)	Zahl der gebundenen Hydroxylaminmoleküle	Gefunden %
2,2-Diäthoxyäthan	25,13	1	99,70
	32,00		100,01
	41,33		100,52
	55,17		99,66
	62,86		98,92
2-Methoxy-2,2′-diäthoxy-isobutyronitril	40,03	1	98,77
	51,22		99,00
	70,04		99,23
	102,16		99,45
	133,49		99,81
β-Äthoxy-β′-methoxymethacrylonitril	42,15	1	99,88
	70,08		99,89
	95,13		99,17
	98,30		101,03
	105,66		99,35
β,β′-Dimethoxymethacrylsäuremethylester	55,07	1	99,17
	98,37		99,44

Schlußfolgerungen

Die neu beschriebene Methode der Acetal-, Ketal- und Vinyläther-bestimmung weist im Vergleich mit anderen Methoden einige Vorteile auf. Die Hydrolyse kann bei verhältnismäßig hoher Säurekonzentration durchgeführt werden. Die Menge der benützten Säure ist hier nicht wie bei anderen Methoden durch die folgende alkalimetrische Titration beschränkt; der Hydroxylaminüberschuß wird oxydimetrisch ermittelt. Daher ist es auch überflüssig, die durch Hydrolyse gebildeten Oxoverbindungen vor der Oximierung zu destillieren[10], wenn dies auch grundsätzlich möglich ist, sofern flüchtige Carbonylverbindungen gebildet werden.

Zusammenfassung

Es wurde eine neue Methode der Acetal-, Ketal- und Vinyläther-bestimmung ausgearbeitet, die auf der Hydrolyse dieser Stoffe mit Bromwasserstoffsäure zu den entsprechenden Carbonylverbindungen, deren Oximierung und oxydimetrischer Titration des Hydroxylaminüberschusses mit Kaliumcyanoferrat(III) beruht. Da die übliche alkalimetrische Beendigung der Analyse unterbleibt, kann zur Hydrolyse Bromwasserstoffsäure höherer Konzentration benützt werden, was sich als Vorteil besonders bei schwer verseifbaren Acetalen und Ketalen auswirkt.

Summary

A new method has been worked out for determining the acetal-, ketal-, and vinyl ethers. It is based on the hydrolysis of these materials with hydrobromic acid to the corresponding carbonyl compounds, which are then oximated. The excess hydroxylamine is determined with potassium cyanoferrate(III). Since the usual alkalimetric finish of the analysis is not included, hydrobromic acid of higher concentration may be employed; this is a distinct advantage especially in the case of acetals and ketals that are difficult to saponify.

Résumé

On a mis au point une nouvelle méthode de dosage des acétals, des cétals et des éthers vinyliques, qui repose sur l'hydrolyse de ces substances par l'acide bromhydrique en les composés carbonylés correspondants, sur leur transformation en oxime et sur le titrage oxydimétrique de l'excès d'hydroxylamine par le ferricyanure de potassium. Puisqu'on n'effectue pas le titrage alcalimétrique habituel à la fin de l'analyse, on peut utiliser, pour l'hydrolyse, de l'acide bromhydrique de concentration plus élevée, ce qui représente un avantage, en particulier pour les acétals et les cétals difficilement saponifiables.

Literatur

[1] *J. Mitchell* Jr., Organic Analysis, Bd. I. New York: Interscience. 1953. S. 302.

[2] *B. Buděšínský*, Chem. Listy **54**, Nr. 9 (1960), im Druck.

[3] *J. N. Brönstedt* und *F. K. Wynne-Jones*, Trans. Faraday Soc. **25**, 59 (1929).

[4] *J. N. Brönstedt* und *C. Grove*, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 1394 (1930).

[5] *J. M. O'Gorman* und *H. J. Lucas*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5489 (1950).

[6] *A. Skrabal* und *M. Zlatewa*, Z. physik. Chem. **118**, 305 (1926).

[7] *A. Skrabal* und *H. H. Eger*, Z. physik. Chem. **122**, 349 (1926).

[8] *A. Skrabal* und *R. Skrabal*, Z. physik. Chem. **181**, 449 (1938).

[9] *B. Buděšínský* und *J. Körbl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 922.

[10] *S. Siggia*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **19**, 1025, 1027 (1947).

Coates Chemical Laboratories, Louisiana State-University, Baton Rouge, USA

Eine Farbreaktion für Fluorion*

Von

Herbert Weisz**

(Eingegangen am 29. März 1960)

Die zum Nachweis von Fluorion verwendeten Farbreaktionen beruhen auf dem Ausbleichen eines farbigen Metallkomplexes durch Bildung des stabileren Metall-Fluorid-Komplexes. Dies bedeutet aber, daß die Farbintensität mit steigender Fluoridkonzentration sinkt. Der umgekehrte Effekt, steigende Farbintensität mit steigender Fluoridkonzentration, wäre aus offensichtlichen Gründen der günstigere. Dies konnte mit Hilfe der Ringofenmethode erreicht werden, wie bereits mitgeteilt wurde[1].

Kürzlich haben *R. Belcher, M. A. Leonard* und *T. S. West*[2] über ein Verfahren zum Nachweis von Fluorion berichtet, bei dem die Chelatverbindung des Cer(III) mit „Alizarinkomplexon" (1,2-Dihydroxyanthrachinon-3-methylamin-N,N-diessigsäure) eine Blaufärbung mit Fluorion liefert; dies dürfte die bisher einzige Reaktion sein, bei der Fluorion eine farbige Verbindung bildet.

Die im folgenden zu beschreibende Nachweisreaktion liefert gleichfalls eine positive Farbvertiefung; es wird jedoch keine neue farbige Fluorverbindung gebildet, sondern wieder eine Umsetzung verwendet, für die *Feigl* den Namen „Demaskierungsreaktion" vorgeschlagen hat, ähnlich dem schon früher mitgeteilten Sulfatnachweis[3].

Natriumrhodizonat reagiert mit einer Reihe von Metallionen unter Bildung schwerlöslicher farbiger Verbindungen. Infolge seiner phenolischen Natur vermag es auch, wie zu erwarten, mit Eisen(III)-ion zu reagieren, wobei aber kein Niederschlag, sondern eine schwach gelbgrün gefärbte lösliche Komplexverbindung entsteht, die bereits seit langem bekannt ist[4]. Silberion liefert mit Rhodizonat einen blauschwarzen Niederschlag. Wenn aber Silbernitrat zu einer Eisen(III)-rhodizonat-

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

** Adresse: Institut für Analytische Chemie, Technische Hochschule Wien.

lösung hinzugefügt wird, so unterbleibt die Bildung des blauschwarzen Silberrhodizonates, vorausgesetzt, daß die Lösung kein überschüssiges Rhodizonat enthält, da die Bindung zwischen dem Eisen(III) und dem Rhodizonat sehr fest ist. Wird zu dieser Lösung nun Fluorion hinzugegeben, so wird der außerordentlich stabile Eisenfluoridkomplex gebildet und Rhodizonat in Freiheit gesetzt, das seinerseits mit dem gleichfalls anwesenden Silberion unter Bildung des blauschwarzen Silberrhodizonatniederschlages reagieren kann; bei Anwesenheit von Fluorion tritt also eine Farbänderung von hell Gelbgrün nach Blauschwarz ein. Es ist natürlich wesentlich, daß die Reagenslösung keinen Überschuß an Rhodizonat oder Eisen enthält.

Bereitung der Reagenslösung

2 ml einer 1%igen Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung werden mit 2 ml einer 1%igen Silbernitratlösung gemischt und sodann tropfenweise frisch bereitete Natriumrhodizonatlösung so lange hinzugefügt, bis ein blauschwarzer Niederschlag entsteht. Nach einigen Minuten wird filtriert, der Niederschlag verworfen, zu dem Filtrat ein Tropfen Essigsäure gegeben und mit 1%iger Silbernitratlösung auf 10 ml aufgefüllt. Diese Reagenslösung muß in kürzeren Zeitabständen frisch bereitet werden, da Rhodizonatlösungen bekanntlich nicht haltbar sind.

Durchführung der Nachweisreaktion

Ein Tropfen der neutralen oder schwach essigsauren Probelösung wird auf einer weißen Tüpfelplatte mit einem Reagenstropfen versetzt. Nach einigen Sekunden bis 1 Minute — abhängig von der Fluoridkonzentration — entsteht ein blauschwarzer Niederschlag.

15 μg Fluorid in einem Tropfen von 0,05 ml ergeben noch eine deutliche Reaktion.

Diese Reaktion kann auch auf Filterpapier ausgeführt werden, das mit der Reagenslösung imprägniert und getrocknet wurde. Nach Aufbringen des Probetropfens entsteht ein schwarzer Tüpfelfleck, wenn mindestens 5 μg Fluorion vorhanden sind.

Oxalat stört, da es gleichfalls Rhodizonat freizusetzen vermag; dies kann durch Zusatz von Bariumion, das Oxalat ausfällt, verhindert werden.

Sulfid stört durch Bildung von schwarzem Silbersulfid, und Calcium verhindert die Reaktion offenbar durch Bildung von Calciumfluorid. Falls Chlorid, Thiocyanat, Bromid, Jodid oder andere Ionen vorhanden sind, die Silber fällen, muß noch Silbernitratlösung zugesetzt werden, um sicher genügend Silberionen in Lösung zu haben. Chromat bildet orangerotes Silberchromat, das die Erkennung besonders von kleinen Mengen Fluorid erschwert.

Phosphat, Salicylat und Sulfosalicylat setzen die Empfindlichkeit etwas herab, ohne jedoch zu stören, da sie ein Rhodizonat aus dem Eisenrhodizonat in Freiheit setzen.

Zusammenfassung

Eine neue Tüpfelreaktion für Fluorid wird beschrieben, die darauf beruht, daß in einer schwach gelbgrün gefärbten Lösung von Eisen(III)-rhodizonat und Silbernitrat mit Fluorion Rhodizonat in Freiheit gesetzt wird, das mit dem Silberion blauschwarzes Silberrhodizonat liefert. Diese Reaktion kann entweder auf einer Tüpfelplatte oder auf einem mit der Reagenslösung imprägnierten Filterpapier durchgeführt werden. Phosphat, Salicylat und Sulfosalicylat stören nicht, Oxalat gibt gleichfalls eine positive Reaktion, doch kann dies durch Zugabe von Bariumion verhindert werden. Sulfid stört durch Bildung schwarzen Silbersulfids.

Summary

A description is given for a spot reaction for fluoride. It is based on the fact that fluoride ion liberates rhodizonate from a pale yellow-green solution of iron(III) rhodizonate and silver nitrate, and the liberated dithizonate then gives blue-black silver rhodizonate with the silver ion. This reaction may be conducted either on a spot plate or on filter paper impregnated with the reagent solution. Phosphate, salicylate and sulfosalicylate do not interfere. Oxalate likewise yields a positive reaction, but this may be prevented by adding barium ion. Sulfide interferes because of formation of black silver sulfide.

Résumé

On décrit une nouvelle réaction à la touche pour les fluorures, qui repose sur le fait que, dans une solution faiblement colorée en vert jaunâtre de rhodizonate de fer-III et de nitrate d'argent, du rhodizonate est libéré par l'ion fluor, ce qui conduit avec l'ion argent au rhodizonate d'argent bleu noir. On peut effectuer cette réaction soit sur plaquette à touches soit sur du papier filtre imprégné du réactif. Les ions phosphate, salicylate et sulfosalicylate ne gênent pas; les ions oxalates donnent aussi une réaction positive, mais on peut la masquer par addition d'ion baryum. Les sulfures gênent par formation de sulfure d'argent noir.

Literatur

[1] *H. Ballczo* und *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 751.
[2] *R. Belcher*, *M. A. Leonard* und *T. S. West*, Talanta **2**, 92 (1959).
[3] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 26.
[4] *F. Feigl* und *H. A. Suter*, Ind. Eng. Chem.. Analyt. Ed. **14**, 840 (1942).

Aus dem Institut für Chemie, Universität Belgrad, und dem Institut für Analytische Chemie, Technische Hochschule Wien

Anwendung der Ringofentüpfelkolorimetrie mit Hilfe einer Silbersulfid-Standardskala in der anorganischen Papierchromatographie*

Von

M. B. Ćelap und H. Weisz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. März 1960)

Zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen stehen bekanntlich mehrere Verfahren zur Verfügung. Die entsprechende Meßmethode kann entweder auf dem Papierstreifen selbst angewendet werden (Photometrie, Reflexionsmessung, Autoradiographie, Planimetrie) oder aber die zu bestimmende Komponente wird vom Papierstreifen gelöst, sei es durch direkte Extraktion oder durch Veraschung und Auflösen des Rückstandes; in dieser Lösung kann dann jedes beliebige analytische Verfahren zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden, das die Untersuchung so kleiner Mengen Probesubstanz gestattet. Zumeist werden wohl photometrische Methoden vorgeschlagen.

Auch die Ringofentüpfelkolorimetrie[1] ist hier anwendbar. Während aber bei dieser Technik für jedes zu bestimmende Ion eine eigene Standardskala nötig ist, genügt bei der früher beschriebenen Ringofentüpfelkolorimetrie mit Hilfe einer Silbersulfidstandardskala[2] eine einzige „Universalstandardskala" zur Bestimmung einer größeren Zahl von Ionen. Gelegentlich der Veröffentlichung dieser Methode haben wir auf deren Anwendbarkeit in der Papierchromatographie hingewiesen. Die vorliegende Arbeit soll nun zeigen, daß dies tatsächlich realisierbar ist.

Es sei vorweggenommen, daß die im folgenden geschilderte Methodik etwas von der früher beschriebenen[2] abweichend, noch einfacher ist. Es braucht nicht über den „Kupferwert" umgerechnet zu werden; die Standardringe dienen nur mehr als Vergleichsbasis für die Intensitäten der Proberinge und müssen daher nicht aus einer Kupferstandardlösung

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

genau bekannter Konzentrationen hergestellt werden. Am Beispiel der Trennung und Bestimmung von Blei, Kupfer, Cadmium sowie von Eisen, Kobalt und Zink wird die Arbeitsweise demonstriert.

Trennung und Bestimmung von Blei, Kupfer und Cadmium

Da das genaue Volumen der Pipette, mit der die Probelösung auf Chromatographierpapier aufgetragen wird, nicht bekannt sein braucht, und da das Umrechnen für die verschiedenen zu bestimmenden Metalle bei Verwendung nur einer Vergleichsskala ebenfalls wegfallen soll, muß

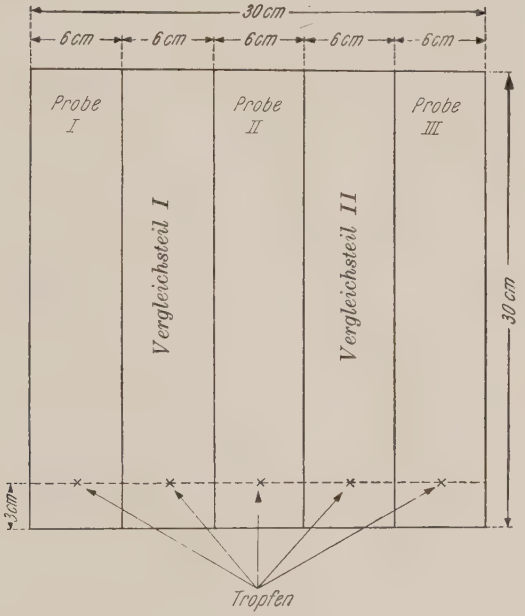


Abb. 1

zunächst einmal mit einer Lösung bekannten Gehaltes zur Eichung gearbeitet werden. Diese Standardlösung enthielt (in unserem Beispiel) 2,22 mg Blei/ml, 0,63 mg Kupfer/ml und 1,09 mg Cadmium/ml, alle als Nitrate. Auf einem Filtrierpapierbogen (Whatman Nr. 1, 30 cm × 30 cm) werden, 3 cm vom unteren Rande (s. Abb. 1) fünfmal einige Tropfen der Standardlösung von etwa 20 μl aufgetragen, und zwar bei Probe I: 8 Tropfen, bei Probe II: 9 Tropfen und bei Probe III: 10 Tropfen. Auf die beiden, in Abb. 1 als „Vergleichsteil" bezeichneten Streifen werden jeweils 1 oder 2 Tropfen — ausreichend zum qualitativen Nachweis — aufgebracht.

Nach etwa 10 Minuten wird das Papier zu einem Zylinder gerollt (mit einer Glasklammer zusammengehalten) und in üblicher Weise aufsteigend chromatographiert. Als Lösungsmittel wird wie von *M. Lederer*[3] beschrieben, Äthanol mit 10% 5-n Chlorwasserstoffsäure verwendet. Nach etwa 12 Stunden Laufzeit wird das Papier an der Luft getrocknet und in fünf Streifen geschnitten. Auf den beiden als Vergleichsteil bezeichneten Streifen werden die nunmehr getrennten drei Metalle durch Eintauchen in 2-n Schwefelammoniumlösung entwickelt. Die R_f-Werte betragen: Pb 0,0, Cu 0,4, Cd 1,0.

Die so entwickelten Vergleichsstreifen werden mit den drei Probestreifen verglichen und die entsprechenden Zonen ausgeschnitten. Jeder der neun Papierteile wird gesondert verascht, mit Salpetersäure abgeraucht, in Wasser aufgenommen, in ein 1-ml-Meßkölbchen gespült und aufgefüllt. Von jeder Lösung werden nun wieder drei Ringe (wie in der Ringofentüpfelkolorimetrie üblich) mit verschiedenen Tropfenzahlen gewaschen (Tropfenvolumen etwa 2,5 μl), als Sulfide fixiert und durch Entwickeln in einer Silbernitratlösung in eine äquivalente Menge Silbersulfid umgewandelt. Damit die Sulfidfällung und die Umwandlung in Silbersulfid quantitativ erfolgt, ist es wesentlich, die früher mitgeteilten Vorschriften[2] genau einzuhalten. Diese Ringe werden nun mit der Silbersulfidstandardskala verglichen. Die Herstellung der Standardskala aus einer Kupfersulfatlösung ($Cu^{2+} \rightarrow CuS \rightarrow Ag_2S$) wurde bereits beschrieben[2]. Es ist für den vorliegenden Zweck nicht nötig, von einer Kupferlösung genau bekannten Gehaltes auszugehen, da die Standardskala ja nur als Bezugsmaß für die Intensität der Probenringe benützt wird. Bezüglich weiterer Einzelheiten der Ringofentüpfelkolorimetrie sei auf frühere Publikationen verwiesen.

Die Summe der beim Vergleich gefundenen Standardringnummern wird sodann durch die Summe der Probentropfenzahlen, aus denen die drei Ringe einer Lösung hergestellt wurden, dividiert. Der so erhaltene Quotient wird durch die Zahl der Tropfen, aus denen das ursprüngliche Chromatogramm entwickelt wurde, dividiert, das ist also bei Probe I: 8, bei Probe II: 9 und bei Probe III: 10. Der Mittelwert aus diesen drei Bestimmungen wird als $Fs_{(Pb)}$ bzw. $Fs_{(Cu)}$ und $Fs_{(Cd)}$ bezeichnet. Die nachfolgende Übersicht soll die Durchführung der Ausrechnung dieser Faktoren *Fs* an einem Beispiel verdeutlichen:

Probe I wurde aus 8 Tropfen chromatographiert, Probe II aus 9, Probe III aus 10.

2×, 3×, 4× ... usw. bedeutet die Anzahl der Tropfen, aus denen die Ringe hergestellt wurden. Diese Ringe entsprechen ihrer Farbintensität nach dem Standardring, dessen Nummer jeweils rechts davon angegeben wird.

Pb

I		II		III	
3×	3,5	2×	3,5	1×	1,5
5×	6	4×	5	3×	4,5
8×	10	6×	7	5×	7,5
16	19,5	12	15,5	9	13,5

19,5 : 16 = 1,22 | 15,5 : 12 = 1,29 | 13,5 : 9 = 1,50
1,22 : 8 = 0,152 | 1,29 : 9 = 0,143 | 1,50 : 10 = 0,150

Mittelwert ... $Fs_{(Pb)} = 0{,}148$

Cu

I		II		III	
1×	1,5	1×	1,5	2×	3
3×	5	2×	3,5	3×	5
5×	7	4×	7	5×	10
9	13,5	7	12,0	10	18

13,5 : 9 = 1,50 | 12,0 : 7 = 1,71 | 18,0 : 10 = 1,80
1,50 : 8 = 0,187 | 1,71 : 9 = 0,190 | 1,80 : 10 = 0,180

Mittelwert ... $Fs_{(Cu)} = 0{,}185$

Cd

I		II		III	
2×	2,5	1×	1,5	1×	1,5
5×	6	3×	4	3×	4,5
8×	8,5	6×	7,5	6×	8
15	17	10	13	10	14

17 : 15 = 1,13 | 13 : 10 = 1,30 | 14 : 10 = 1,40
1,13 : 8 = 0,141 | 1,30 : 9 = 0,144 | 1,40 : 10 = 0,140

Mittelwert ... $Fs_{(Cd)} = 0{,}141$

Mit diesen ein für allemal ermittelten *Fs*-Werten können nunmehr unbekannte Probelösungen untersucht werden. Selbstverständlich gelten diese *Fs*-Werte nur dann, wenn dieselben Pipetten (sowohl zum Aufbringen der Lösung zur Chromatographie, als auch zum Waschen der Ringe) und das gleiche Filterpapier zur Herstellung der Ringe verwendet wird.

Von der zu untersuchenden Lösung werden wieder einige Tropfen auf Whatman Nr. 1-Papier aufgetragen, wie vorher beschrieben chromatographiert, aus den Lösungen der einzelnen Flecken wiederum Ringe

gewaschen, in äquivalente Silbersulfidringe übergeführt und mit der Eichskala verglichen. Die Berechnung erfolgt genauso, nur wird hier kein Mittelwert gebildet, sondern jeder Wert für sich allein berechnet; dies gibt, wie wir fanden, genügend genaue Resultate. Die so ermittelten Zahlen, hier als *Fa* bezeichnet, werden durch den entsprechenden *Fs*-Wert dividiert und mit der Konzentration der Standardlösung (mittels der die *Fs*-Werte ja ermittelt wurden) multipliziert.

$$\frac{Fa}{Fs} \cdot C_{\text{standard}} = \text{Metallkonzentration der Probelösung.}$$

Folgendes Beispiel soll die Ausrechnung einer Analyse zeigen:

Von einer Probelösung (Pb, Cu, Cd) wurden 8 Tropfen chromatographiert. Die Standardlösung enthielt 2,22 mg Pb/ml, 0,63 mg Cu/ml, 1,09 mg Cd/ml.

Pb		Cu		Cd	
1×	1,5	1×	1,5	3×	3
4×	4,5	3×	5	6×	6,5
7×	7	6×	7	9×	9
12	13	10	13,5	18	18,5

13 : 12 = 1,08
1,08 : 8 = 0,135

$$\frac{0{,}135}{0{,}148} \cdot 2{,}22 =$$

= 2,02 mg Pb/ml

13,5 : 10 = 1,35
1,35 : 8 = 0,169

$$\frac{0{,}169}{0{,}185} \cdot 0{,}63 =$$

= 0,575 mg Cu/ml

18,5 : 18 = 1,03
1,03 : 8 = 0,129

$$\frac{0{,}129}{0{,}141} \cdot 1{,}09 =$$

= 0,997 mg Cd/ml

Trennung und Bestimmung von Eisen, Kobalt und Zink

Auf analoge Weise werden auch Eisen, Kobalt und Zink getrennt und tüpfelkolorimetrisch bestimmt; wiederum müssen zunächst mit einer Lösung bekannter Konzentration die drei *Fs*-Werte ermittelt werden.

Tabelle 1. Analysenergebnisse

Ion	mg/ml gegeben	mg/ml gefunden	Fehler rel. %	Ion	mg/ml gegeben	mg/ml gefunden	Fehler rel. %
Pb^{2+}	1,91	1,87	— 2,09	Co^{2+}	0,809	0,778	— 3,83
	1,91	1,91	0,00		0,809	0,762	— 5,80
	1,91	1,92	+ 0,52		0,809	0,762	— 5,80
Cu^{2+}	0,554	0,536	— 3,24	Fe^{3+}	0,885	0,900	+ 1,69
	0,554	0,571	+ 3,06		0,885	0,863	— 2,48
	0,554	0,564	+ 1,80		0,885	0,930	+ 5,08
Cd^{2+}	0,651	0,630	— 3,22	Zn^{2+}	0,913	0,924	+ 1,20
	0,651	0,634	— 2,61		0,913	0,881	— 3,50
	0,651	0,643	— 1,22		0,913	0,942	+ 3,17

Die papierchromatographische Trennung wurde, wie von *M. Lederer*[3] beschrieben, mit n-Butanol, gesättigt mit 5-n Chlorwasserstoffsäure, vorgenommen. Dabei ergeben sich folgende R_f-Werte: Co 0,42; Fe 0,56; Zn 0,98. Die Vergleichsstreifen werden mit Dithizon (0,05% in $CHCl_3$) für Zink, mit Salicylaldoxim (1% in Äthanol) und Räuchern über Ammoniak für Kobalt und Eisen entwickelt. Es ist aber auch möglich, die Lage der drei Flecken auf dem Chromatogramm ohne Vergleich mit einem entwickelten Streifen direkt aufzufinden: Zink befindet sich immer bei der Lösungsmittelfront, Eisen gibt sich durch seine gelbliche Farbe zu erkennen und der Kobaltfleck kann durch die bei schwachem Erwärmen auftretende Blaufärbung erkannt werden.

Tabelle 1 gibt einige Analysenergebnisse; es ist zu beachten, daß es sich bei den Resultaten keineswegs um Mittelwerte handelt. Die Analysengenauigkeit ist für ein halbquantitatives Verfahren durchaus zufriedenstellend und in vielen Fällen sogar als quantitativ zu bezeichnen; dies um so mehr, wenn man bedenkt, daß kein Meßinstrument benötigt wird und die zur tatsächlichen Bestimmung verwendeten Probemengen äußerst klein sind (etwa 2 bis 3 μg des entsprechenden Metalles in den jeweils drei Ringen). Es ist nunmehr möglich, mit nur einer einzigen Vergleichsskala mehrere Metallionen, die vorher papierchromatographisch getrennt wurden, zu bestimmen. Dieses Verfahren läßt sich nun auch für andere Metalle und auch Anionen anwenden, worüber später noch berichtet werden soll.

Die Chemieabsolventen *Emilija Micić* und *Zvonimir Španović* haben uns bei der praktischen Nachprüfung dieses Verfahrens geholfen, wofür ihnen bestens gedankt sei.

Zusammenfassung

Die bereits früher beschriebene Ringofentüpfelkolorimetrie mit Hilfe einer Silbersulfidstandardskala wird zur halbquantitativen Bestimmung von Metallionen vorgeschlagen, die vorher papierchromatographisch getrennt wurden. Eine einzige Silbersulfidstandardskala reicht zur Bestimmung einer Reihe verschiedener Ionen aus. Weder das zur Herstellung der Papierchromatogramme, noch das zum Waschen der Ringe verwendete Tropfenvolumen muß genau bekannt sein. Am Beispiel der Trennung und Bestimmung von Kupfer, Cadmium, Blei sowie Eisen, Kobalt und Zink wird die Methodik erläutert. Die angeführte Tabelle der Analysenergebnisse zeigt, daß eine ausreichende Genauigkeit ($\pm$ 0 bis $\pm$ 5% relativ) erzielt werden kann.

Summary

The ring oven-spot colorimetry with the aid of a silver sulfide standard scale as previously described is suggested for the semi-quantitative determina-

tion of metal ions, which have previously undergone a paper chromatographic separation. A single silver sulfide standard scale suffices for the determination of a number of different ions. There is no need to know accurately the drop volume employed in the preparation of the paper chromatogram or the drop volume used in washing the rings. The method is illustrated by the separation and determination of copper, cadmium and lead, and also iron, cobalt and zinc. The table of the analytical findings shows that an adequate accuracy ($\pm$ 0 to $\pm$ 5% relative) can be attained.

Résumé

La colorimétrie à la touche au four annulaire, déjà décrite auparavant, est préconisée pour le dosage sèmi-quantitatif des ions métalliques, préalablement séparés par chromatographie sur papier, au moyen d'une gamme d'étalons au sulfure d'argent. Une gamme d'étalons unique au sulfure d'argent suffit pour le dosage d'une série d'ions variés. Ni le volume de la goutte utilisé pour la préparation du chromatogramme sur papier, ni celui utilisé pour le lavage de l'anneau n'ont besoin d'être connus exactement. On explique le mode opératoire en prenant comme exemples la séparation et le dosage du cuivre, du cadmium, du plomb, ainsi que ceux du fer, du cobalt et du zinc. Le tableau contenant les résultats d'analyses montre que l'on peut obtenir une exactitude satisfaisante de $\pm$ 0 à $\pm$ 5% en valeurs relatives.

Literatur

[1] *Herbert Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 460, 785; *W. I. Stephen*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1540; *W. Knödel* und *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 417.

[2] *H. Weisz, M. B. Celap* und *V. V. Almažan*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 36.

[3] *M. Lederer*, Analyt. Chim. Acta **5**, 185 (1951).

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität Budapest

Beiträge zur Chemie des Thalliums und Arsens*

Bromatometrisches Verfahren zur Bestimmung des Thalliums auch in Gegenwart von Arsen

Von

E. Schulek und L. Pataki

(Eingegangen am 1. April 1960)

In früheren sowie in gegenwärtig im Gange befindlichen Arbeiten beschäftigten wir uns mit den Änderungen der Oxydationsstufen (Oxydationszahl, „Bindungszahl“[2]) einiger Elemente in siedender konz. Schwefelsäure bzw. in siedenden Schwefelsäurehydraten[1]. Es zeigte sich, daß einige Elemente in siedender Schwefelsäure unter SO_2-Entwicklung oxydiert, andere wieder unter Sauerstoff- (seltener auch Ozon-) Entwicklung reduziert werden. Diese Prozesse werden durch Wasserstoffperoxyd oft weitgehend gefördert. So bilden sich z. B. aus Sn(II)-, Fe(II)-, Cu(I)-, Hg(I)-, Se(O)- und Se(II)-Verbindungen beim Kochen mit konz. Schwefelsäure auch ohne Anwendung von H_2O_2 besonders schnell Verbindungen, in denen das Element in einer höheren Oxydationsstufe vorliegt [Sn(IV), Fe(III), Cu(II), Hg(II), Se(IV)]; demgegenüber werden Cr(VI), Mn(VII), Se(VI) und Au(III) binnen kurzer Zeit zu Cr(III), Mn(II), Se(IV), Au(O) reduziert.

Besonders interessant verhalten sich As(III), As(V), Sb(III) und Sb(V), die in reiner konz. Schwefelsäure auch beim Kochen ihre ursprünglichen Oxydationsstufen beibehalten.

Dieses selektive Verhalten wurde von uns schon früher einer auch in Gegenwart anderer Metalle durchführbaren bromatometrischen Bestimmung des Arsens zugrunde gelegt[3].

Nun untersuchten wir das Verhalten des Thalliums auch in Gegenwart von Arsen unter den oben geschilderten Versuchsbedingungen und unterzogen auch die Möglichkeit der Bestimmung des Arsens in Gegenwart von Thallium einer Nachprüfung.

---

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

Das Verhalten von Tl(I) bzw. Tl(III) in konz. Schwefelsäure bzw. in Schwefelsäurehydraten bei Siedetemperatur

Thallium(I): Wenn Thallium(I) enthaltende Lösungen mit konz. Schwefelsäure versetzt, verschieden lange gekocht und nach Abkühlen — mit Hilfe des weiter unten zu beschreibenden bromatometrischen Verfahrens — auf ihren Thallium(I)-gehalt untersucht werden, so läßt sich unabhängig vom Mengenverhältnis des angewandten Thallium(I) und der konz. Schwefelsäure sowie der Zeitdauer des Siedens, keine Änderung der Oxydationsstufe feststellen.

Wir verwendeten zu unseren Untersuchungen Thallium(I)-lösungen bekannter Konzentration und dest. konz. Schwefelsäure und kochten bei der Untersuchung wäßriger Medien in eigens für diese Zwecke hergestellten, langhalsigen Kjeldahl-Schliffkolben mit Rückflußkühler verschieden lange Zeit.

Thallium(III): Zu den Untersuchungen wurde analytisch reines Thallium(III)-sulfat verwendet, das wir aus Thallium(I)-carbonat durch Oxydation mit Chlor in alkalischem Medium so erhielten, daß das ausgeschiedene Thallium(III)-oxydhydrat bis zur Chloridfreiheit gewaschen, in Schwefelsäure gelöst und schließlich aus schwefelsaurem Medium umkristallisiert wurde.

Wir stellten aus dem Thallium(III)-sulfat eine Stammlösung her und bestimmten deren Thalliumgehalt nach Reduktion mit Hydrazoniumsulfat in konz. Schwefelsäure mit Hilfe des bereits erwähnten bromatometrischen Verfahrens. Aus der so kontrollierten Lösung wurde ein 60 bis 80 mg Thallium entsprechender Anteil in den Siedekolben pipettiert, mit 8 ml dest. konz. Schwefelsäure versetzt und in Gegenwart einiger Glasperlen gekocht. Wir kochten die Lösungen vom Siedebeginn an verschieden lange Zeit und bestimmten die Menge des nach der Reduktion gebildeten einwertigen Thalliums nach Verdünnen der Lösung bromatometrisch.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Reduktion von Thallium(III) in konz. Schwefelsäure (60 bis 80 mg Tl in 8 ml konz. H_2SO_4)

Zeitdauer des Siedens	10′	20′	35′	45′	60′
Menge des reduzierten Tl(III) in Prozent der Einwaage	37,6	67,5	92,7	94,4	99,6

Wie daraus hervorgeht, ist die Reduktion nach einstündigem Kochen in konz. schwefelsaurem Medium praktisch quantitativ. Während der Reduktion entwickelt sich ozonfreies Sauerstoffgas.

Untersuchung von Thallium(III) in Schwefelsäurehydraten

Im weiteren Verlauf der Arbeiten untersuchten wir die Änderung der Reduktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Schwefelsäurehydraten*.

Die Untersuchungen wurden mit folgenden Hydraten durchgeführt (die Siedepunkte beziehen sich auf den jeweils herrschenden Atmosphärendruck):

$H_2SO_4 \cdot H_2O$ (84,48% H_2SO_4); Siedepunkt: 228° C,
$H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$ (73,14% H_2SO_4); Siedepunkt: 197,5° C,
$H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$ (57,64% H_2SO_4); Siedepunkt: 148,5° C,
$H_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ (48,57% H_2SO_4); Siedepunkt: 127° C.

Die Daten der Tabelle 2 lassen klar erkennen, daß die Geschwindigkeit der Reduktion mit Zunahme des Wassergehalts der Hydrate stark abnimmt, eine geringfügige Reduktion kann jedoch auch noch beim Hexahydrat beobachtet werden.

Tabelle 2. Reduktion von Thallium(III) in Schwefelsäurehydraten

Zusammensetzung des Hydrats	Zeitdauer des Siedens und Menge des reduzierten Tl (III) in Prozent der Einwaage							
	0,5′	1′	10′	30′	1h	2h	3h	4h
$H_2SO_4 \cdot H_2O$	2,7	4,0	5,3	5,5	5,6	5,6	5,8	5,7
$H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$	1,1	1,3	2,1	2,2	2,1	2,1	2,3	2,5
$H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$	0,7	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,3	1,4
$H_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$	zwischen 0,6 und 0,9%							

Da zum quantitativen Ablauf der Reduktion in konz. Schwefelsäure mindestens 1 Stunde notwendig ist, untersuchten wir die Geschwindigkeit der Reduktion auch in Gegenwart einiger Fremdstoffe. Es zeigte sich, daß die Reduktionsgeschwindigkeit in konz. Schwefelsäure in Gegenwart einer dem Thallium(III) äquivalenten Menge Chloridionen stark zunimmt; zum Ablauf der quantitativen Reduktion genügt in diesem Falle eine Siededauer von 2 bis 3 Minuten. Unter den gleichen Bedingungen (Gegenwart äquivalenter Chloridmengen) geht die Reduktion auch in Schwefelsäurehydraten bedeutend rascher vor sich, wie dies die Daten der Tabelle 3 gut zeigen.

Die Thalliumsalze organischer Säuren, Gemische von Thalliumsalzen und organischen Stoffen, sowie die in der Natur vorkommenden thalliumhaltigen sulfidischen Erze werden durch Kochen mit konz. Schwefelsäure nur sehr langsam bzw. nur teilweise aufgeschlossen. In solchen Fällen muß oxydativ zerstört bzw. aufgeschlossen werden. Es schien uns daher

* Bei der Herstellung der Lösungen wurde der Wassergehalt der Stammlösung berücksichtigt.

notwendig zu untersuchen, in welchem Oxydationszustand das Thallium nach Kochen mit einem Gemisch aus konz. Schwefelsäure und konz. Wasserstoffperoxyd zurückbleibt.

Tabelle 3. Reduktion von Thallium(III) in Schwefelsäurehydraten in Gegenwart dem Tl(III) äquivalenter Chloridmengen

Zusammensetzung des Hydrats	Zeitdauer des Siedens und Menge des reduzierten Tl(III) in Prozent der Einwaage			
	1^h	2^h	3^h	5^h
$H_2SO_4 \cdot H_2O$	81,6	96,3	98,8	99,9
$H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$	67,9	83,3	91,9	99,9
$H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$	4,1	8,5	19,8	20,3
$H_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$	1,8	2,1	2,9	2,9

Diese Untersuchungen führten wir nach der bei der Reduktion mit konz. Schwefelsäure bereits beschriebenen Methode durch. Den vorbereiteten Lösungen wurden 3 bis 5 ml konz. Wasserstoffperoxyd zugesetzt.

Nach den in Tabelle 4 angeführten Ergebnissen wird Thallium(III) von konz. Wasserstoffperoxyd quantitativ zu Thallium(I) reduziert.

Tabelle 4. Reduktion von Thallium(III) in konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd

mg Tl		Δ	
gegeb.	gef.	mg	%
82,62	82,67	+ 0,05	+ 0,06
41,44	41,46	+ 0,02	+ 0,05
25,12	25,19	+ 0,07	+ 0,28
16,54	16,59	+ 0,05	+ 0,30
8,16	8,17	+ 0,01	+ 0,12
4,04	4,06	+ 0,02	+ 0,49

Die Reduktion geht innerhalb von 2 bis 3 Minuten vor sich und der Überschuß des Reduktionsmittels läßt sich rasch und einfach entfernen. Diese Tatsache kann zur Reduktion des Thalliums sowie zur Bestimmung des Thalliums neben Arsen erfolgreich ausgenutzt werden, da As(III) durch konz. H_2O_2 zu As(V) oxydiert wird.

Das Verhalten von As(III) bzw. As(V) beim Kochen mit konz. Schwefelsäure

Thallium kommt in der Natur in sulfidischen Erzen vor. Seine mit Arsen gebildete Verbindung, das $TlAsS_2$ (Lorandit) findet sich gemeinsam mit Realgar. Da wir die Reduktion des dreiwertigen Thalliums in schwefel-

saurem Medium auch analytisch zu verwerten wünschten, war es notwendig, auch das Verhalten des Arsens erneut zu untersuchen.

Wir kochten verschiedene Mengen Arsen(III) verschieden lange in konz. Schwefelsäure. Dabei spielt sich keine Oxydation ab. In Übereinstimmung mit unseren früheren Versuchsergebnissen fanden wir weiters, daß unter ähnlichen Bedingungen auch Arsen(V) keine Veränderung erfährt; es wird nicht reduziert. Unter den gleichen Bedingungen zeigte Arsen(V) auch in Gegenwart von Thallium(I) keine Änderung.

Die bromatometrische Bestimmung des Thalliums

Aus der Reihe der zur Bestimmung des Thalliums in der Literatur vorgeschlagenen Verfahren prüften wir die bromatometrische Methode[4] dahingehend, ob das von uns bereits früher vorgeschlagene und bei anderen bromatometrischen Titrationen gut bewährte p-Äthoxychrysoidin[5] zur Endpunktanzeige auch in diesem Falle geeignet ist.

Die zum Ablauf der Reaktion notwendige Wasserstoffionenkonzentration kann auch mit Schwefelsäure gesichert werden; es erwies sich jedoch als zweckmäßig — außer Bromidionen — auch Chloridionen in das System einzutragen.

Arbeitsvorschrift

Reagenzien

Schwefelsäure, konz.;
$KBrO_3$-Lösung, 0,01- bzw. 0,1-n;
Kaliumbromid, krist.;
0,1%ige äthylalkoholische p-Äthoxychrysoidinlösung;
Salzsäure, 20%ig.
Die Reagenzien müssen analytisch rein sein.

Ein analytisch genau gewogener, zirka 0,1 g Tl entsprechender Anteil der Tl(I) enthaltenden Probe wird in einem Meßkolben in dest. Wasser gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. 10,00 ml dieser Lösung werden in einen Erlenmeyer-Kolben pipettiert, mit 50 bis 100 ml dest. Wasser sowie mit

Tabelle 5

mg Tl(I)-acetat		Δ	
gegeb.	gef.	mg	%
80,74	80,80	+ 0,06	+ 0,07
39,97	40,04	+ 0,07	+ 0,17
24,23	24,23	± 0,00	± 0,00
16,29	16,23	— 0,06	— 0,33
10,99	11,02	+ 0,03	+ 0,28
5,43	5,44	+ 0,01	+ 0,18

5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und auf 50 bis 60° C erwärmt. Durch die Wärme wird einesteils das TlBr in Lösung gehalten, anderenteils die Oxydation beschleunigt; die Einhaltung der Reihenfolge ist deshalb wichtig. Das Gemisch wird nun mit 1 ml 20%iger Salzsäure versetzt, dann werden 0,2 g KBr in der Flüssigkeit gelöst und schließlich wird in Gegenwart von 2 Tropfen p-Äthoxychrysoidinlösung mit 0,01-n bzw. 0,1-n $KBrO_3$-Maßlösung bis zur blaßgelben Färbung titriert.

Unsere Ergebnisse zeigten gute Übereinstimmung, wie aus den Daten der Tabelle 5 hervorgeht.

Bestimmung von Thallium neben Arsen

Wir führten den Aufschluß des am meisten verbreiteten Thalliumminerals, des Lorandits ($TlAsS_2$), auf nassem oxydativem Wege mit einem Gemisch aus konz. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd durch. Dabei wird der Schwefel zu Sulfat bzw. Schwefelsäure und das Arsen zu As(V) oxydiert, das im weiteren Verlaufe der Behandlung unverändert bleibt. In konz. schwefelsaurem Medium ist das einwertige Thallium stabil. Die Reduktion des eventuell vorhandenen Tl(III) wird durch H_2O_2 beschleunigt. Bei Anwendung dieses Verfahrens ist die Trennung des Thalliums vom Arsen nicht notwendig, da die Bestimmung selbst durch größere Mengen As(V) nicht gestört wird.

Wir bewiesen die Anwendbarkeit des geschilderten Prinzips durch Modellversuche mit verschiedenen Arsenmengen.

In einem 100-ml-Kjeldahl-Kolben werden zu 5,00 ml einer Lösung mit bekanntem Tl(I)-Gehalt 5 ml einer Natriumarsenitlösung mit verschiedenem Arsen(III)-gehalt sowie 3 ml 30%iges H_2O_2 und 5 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt und das Reaktionsgemisch in Gegenwart einiger Glasperlen 4 bis 5 Minuten gekocht. Nach Beendigung der Oxydation des Arsens bzw. der Reduktion des Thalliums wird das überschüssige H_2O_2 durch Kochen vertrieben. Der Rückstand wird nun mit 50 bis 100 ml dest. Wasser verdünnt, die auf 50 bis 60° C erwärmte Lösung mit 1 ml 20%iger Salzsäure angesäuert, 0,2 g KBr in der Flüssigkeit gelöst und in Gegenwart von 2 Tropfen p-Äthoxychrysoidinlösung mit 0,1-n $KBrO_3$-Maßlösung bis zum Verschwinden der roten Färbung titriert.

Die Ergebnisse unserer Versuche zeigt Tabelle 6.

Wir stellten weiterhin fest, daß die Bestimmung durch Cu, Fe, Sn, Mg und Ag nicht gestört wird, obzwar in Gegenwart des letztgenannten Elements bedeutende Niederschlagsbildung auftritt. In Gegenwart von Vanadium bildet sich beim Kochen mit Schwefelsäure teilweise V(IV) und bei zirka 5fachem Überschuß erschwert die blaue Farbe dieses Ions die Beobachtung des Endpunktes, das Vanadium(IV) selbst verursacht jedoch keinen Verbrauch an Maßlösung.

Tabelle 6

Arsen(III)-oxyd mg	mg Tl(I)-acetat		Δ	
	gegeb.	gef.	mg	%
28,30	39,97	40,04	+ 0,07	+ 0,17
56,50	39,97	39,98	+ 0,01	+ 0,03
113,20	39,97	40,10	+ 0,13	+ 0,34
169,80	39,97	40,04	+ 0,07	+ 0,17
283,00	39,97	39,91	— 0,06	— 0,15
566,00	39,97	40,10	+ 0,13	+ 0,34

Nach dem hier beschriebenen Prinzip können Thallium und Arsen nebeneinander bestimmt werden. Das Thallium läßt sich nach der Behandlung mit Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd neben As(V) direkt titrieren. Wenn man das As(V) nach der früher beschriebenen Methode[3] nach Zerstörung der Probe in konz. schwefelsaurem Medium mit Hydrazoniumsulfat zu As(III) reduziert, läßt sich die Menge des As(III) und Tl(I) gemeinsam bestimmen; aus der Differenz ergibt sich dann die Menge des Arsens.

Zusammenfassung

Verfasser untersuchten die Änderungen des Oxydationszustandes des Thalliums und Arsens in konz. Schwefelsäure und in Schwefelsäurehydraten. Es wurde festgestellt, daß Thallium(I) keine Veränderung erfährt, Thallium(III) jedoch quantitativ zu Thallium(I) reduziert wird. Während der Reduktion bildet sich Sauerstoffgas. Arsen(III) und Arsen(V) unterliegen bei ähnlichen Bedingungen weder einer Oxydation noch einer Reduktion.

Diese Eigenschaften der beiden Elemente ermöglichen es, das Thallium nach Zerstörung bzw. Behandlung der Probe mit einem Gemisch aus konz. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd auch in Gegenwart großer Arsenmengen direkt, ohne vorangehende Trennung zu bestimmen. Die Titrationen wurden mit $KBrO_3$-Lösung durchgeführt, als Indikator diente p-Äthoxychrysoidin.

Summary

A study has ben made of the changes in the oxidation state of thallium and arsenic in concentrated sulfuric acid and in hydrates of sulfuric acid. It was found that thallium(I) undergoes no change, whereas thallium(III) is reduced quantitatively to thallium(I). Oxygen gas is produced during the reduction. Under similar conditions, arsenic(III) and arsenic(V) exhibit neither an oxidation or a reduction.

These properties of the two elements make possible a direct determination of thallium, even in the presence of considerable amounts of arsenic, and without a preliminary separation. The sample must be treated with a mixture of concentrated sulfuric acid and hydrogen peroxide. The titrations were made with $KBrO_3$ solution; *p*-ethoxychrysoidine serves as indicator.

Résumé

Les auteurs étudient les changements d'état d'oxydation du thallium et de l'arsenic dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide sulfurique hydraté. On a établi que le thallium-I ne subit pas d'altération, cependant que le thallium-III est réduit quantitativement en thallium-I. Pendant la réduction il se forme de l'oxygène. Dans les mêmes conditions, l'arsenic-III et l'arsenic-V ne subissent ni oxydation ni réduction.

Ces propriétés des deux éléments rendent possible le dosage direct du thallium après décomposition ou traitement de l'essai par un mélange d'acide sulfurique concentré et d'eau oxygénée, même en présence de grandes quantités d'arsenic, sans séparation préalable. Les titrages ont été réalisés avec une solution de bromate de potassium en utilisant la *p*-éthoxychrysoïdine comme indicateur.

Literatur

[1] *E. Schulek, I. Pais* und *L. Pataki*, Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 282 (1955).
[2] *E. Schulek* und *E. Körös*, Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 322 (1955).
[3] *E. Schulek* und *P. Villecz*, Z. analyt. Chem. **76**, 81 (1928).
[4] *E. Zintl* und *H. Wattenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 472 (1923).
[5] *E. Schulek* und *P. Rozsa*, Z. analyt. Chem. **115**, 185 (1939).

Chemistry Department, The Queen's University of Belfast, Northern Ireland

Chemical Analysis on the Microgram Scale. VI*

The Ultramicrogravimetric Determination of Technetium and Rhenium

By

F. Jasim, R. J. Magee, and **C. L. Wilson**

With 1 Figure

(Received April 5, 1960)

Introduction

Along with manganese, the elements technetium and rhenium constitute Group VII A of the periodic classification. Technetium, element No. 43, was first synthesised, in 1937, by *Perrier* and *Segré* through neutron bombardment of a molybdenum target[1]. Attempts have also been made, in recent years to extract the element from the fission products of ^{235}U[2]. Today, however, large quantities of the element are still not available[3]. Attention has been drawn to the lack of information on the analytical chemistry of this element[4] and to the need for the development of reliable non-radiochemical procedures for its detection and determination in small amount[5]. Because of the small amounts available, ultramicro techniques are especially valuable for investigating the element. In an earlier publication[6] we have reported new reagents for the detection of the element using these techniques, and recently we have used them for the separation of technetium, rhenium and associated elements[7]. Although several attempts have been made to precipitate technetium as the tetraphenylarsonium pertechnetate[8, 9], no gravimetric determination of the element has been reported.

It appeared that the scheme developed for the separation and identification of technetium, rhenium, manganese, ruthenium and molybdenum[7] should be capable of adaptation to the ultramicro determination of the first two of these elements. The results of investigations on this basis are reported here.

* On the occasion of the hundredth return of *Friedrich Emich*'s birthday.

Apparatus

The apparatus used was essentially as described in earlier work[10,11], but the microscope image of working vessels was projected on to a screen by means of a right prism instead of being observed directly, and the Oertling prototype quartz-fibre balance (Fig. 1) was used for all weighings. This instrument, since it is relatively new, may merit more detailed comment. It is a considerably modified and refined balance related to the earlier balances of *Kirk*, *Craig*, *Gullberg*, and *Moyer*[12], *Wilson* and *El-Badry*[13] and *Asbury*, *Belcher*, and *West*[14], and compared with these is relatively speedy and simple in operation.

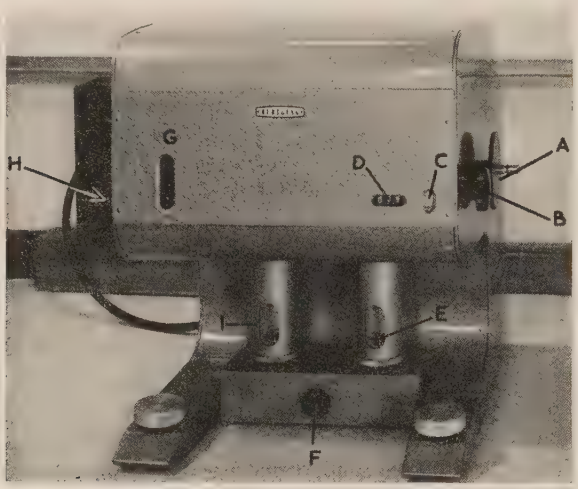


Abb. 1

A is a handle for rapid turning of the torsion head, and *B* is used for fine adjustment of the torsion head so that the pans can be brought to the horizontal position of equilibrium. *C* is a graduated drum scale with 0–100 divisions and *D* is a mechanical counter recording each 100 divisions on scale *C*. *E* and *I* are the pans wells, which in the illustration are open. Inside are two circular pans suspended by quartz fibres. *F* is the pan release control. *G* is a ground-glass screen with a reference line on to which is projected the image of a pointer. *H* is a focussing control knob.

When the pans are released by control *F* the ground-glass screen is illuminated, and as the instrument is "null point" in operation, the beam of the balance is brought back to the horizontal position of equilibrium as indicated by the projected image of the pointer, which is brought into coincidence with the line on the screen. The capacity of the balance is 250 mg in each pan.

Calibration of the Balance

To calibrate the ultramicrobalance and determine its sensitivity, ten pieces of 0.004 in. diameter aluminium wire, each approximately 1 cm in length, were folded into T-shapes and weighed singly on the right-hand pan of the balance. In each weighing the zero deflection of the balance was obtained from the mean of three readings, the pan was then loaded with a T-shape, and the mean of three readings was taken; finally the pan was unloaded and a second zero deflection was determined. The scale deflection for each weighing was now calculated. By summing the ten deflections so obtained and equating to the total weight of the 10 pieces of wire (weighed together on a standard microchemical balance) the sensitivity of the ultramicrobalance was determined. The results obtained are shown in Table I.

Table I

Total scale deflection	22043.54 divisions
True weight of wire	2.312 mg
Sensitivity of the balance	0.105 μg per scale division

Precision of the Balance

The balance was now checked as follows. The zero deflection was determined. A short piece of aluminium wire of weight 1 mg was placed on the right-hand pan and the deflection was determined from a number of readings. The piece was now removed, the dial was turned in the reverse direction, and the second zero deflection was measured. Ten independent weighings of the piece of aluminium wire were carried out, and the precision was calculated, the results being shown in Table II.

Table II

Mean scale deflection	9370.63 divisions
Standard deviation for a single weighing	$\pm$ 0.76 division
Precision	$\pm$ 0.76 $\times$ 0.105 = $\pm$ 0.08 μg
Coefficient of variation	0.008%

The calibrated balance was used for the determination of technetium and rhenium.

Experimental

The Determination of Technetium

From among the methods which might be used for the gravimetric determination of the element, three recommended themselves:

1. as nitron pertechnetate, using nitron acetate reagent[15];
2. as sulphide from acidic medium, with sodium thiosulphate[4];

3. as tetraphenylarsonium pertechnetate using tetraphenylarsonium chloride[8].

Investigations were carried out with each of these reagents. Of the three tetraphenylarsonium chloride was the best, since in every case results with it were more reproducible. A successful procedure was devised.

Procedure: 1. Prepare the moist chamber carrier by placing on it measuring capillaries and containers of test solution, reagents and wash liquids.

2. Select a suitable capillary cone, and counterpoise it roughly. Transfer it to a drying capillary and dry it at 110° for 20 minutes.

3. Cool the cone and place it on the left-hand pan of the balance for 5 minutes to allow conditions to stabilise. Counterpoise it accurately and note the weight. Transfer the cone to the carrier in the moist chamber.

4. Measure accurately a volume of the technetium test solution equivalent to 2 μg Tc and transfer it to the weighed cone.

5. Add sodium carbonate solution in small amounts until the p_H lies in the range 8–10. (This is determined by spotting 5 pl [$= 5 \cdot 10^{-9}$ l] on universal indicator paper.) Now add sodium chloride solution until the final concentration is about 0.25 M in sodium chloride.

6. Stir and heat for 5 minutes at 70°.

7. Add a measured excess (800 pl) of tetraphenylarsonium chloride solution to the cone.

8. Set the cone aside for about 2 hours, and centrifuge for 5 minutes. Remove the supernatant liquid and discard.

9. Add distilled water to the cone, seal in a capillary, and dip in ice-water for 10 minutes. Stir, centrifuge, and remove the supernatant liquid.

10. Repeat the washing operation twice more.

11. Place the cone in a drying capillary and heat at 100° for 5 minutes, then at 110° for 20 minutes.

12. Cool to room temperature, place on the pan of the balance and allow conditions to stabilise.

13. Weigh the precipitate as tetraphenylarsonium pertechnetate, $(C_6H_5)_4AsTcO_4$, and multiply the weight of the precipitate by the factor 0.1811 to convert to technetium.

Notes: 1. Since the pertechnetate anion is stable in alkaline medium, precipitation of the white crystalline tetraphenylarsonium pertechnetate was carried out in the presence of a measured excess of sodium carbonate solution.

2. All ions which give an insoluble precipitate with the reagent[16] must be absent before the determination is begun.

Reagents: 1. Tetraphenylarsonium chloride, 1% aqueous.
2. Sodium chloride solution, 4 *M*.
3. Sodium carbonate solution, 20%.

Results: In the following table results are arranged in ascending order of magnitude for test solutions containing 2 μg of technetium.

Table III

1.87	1.88	1.89	1.89	1.89
1.92	1.97	2.03	2.05	2.08

Mean value	1.95 μg Tc
Standard deviation	$\pm$ 0.08 μg Tc
Coefficient of variation	4.1%

These results show that this reagent is very suitable for the ultramicro determination of technetium. If the quantity of technetium is increased the reproducibility is better.

The Determination of Rhenium

A number of methods have been proposed for the determination of this element on the micro scale. None, however, have been reported for gravimetric determination on the microgram scale.

Preliminary investigations suggested three possibilities for the determination of the element:

1. as sulphide with sodium thiosulphate or ammonium sulphide[4,17];
2. as nitron perrhenate with nitron acetate[19,20];
3. as tetraphenylarsonium perrhenate with tetraphenylarsonium chloride[18]. Of these reagents the most satisfactory was the last. Determination of rhenium as sulphide led to considerable error due to precipitation of free sulphur which could not be removed completely. With nitron perrhenate high results were obtained.

A procedure using tetraphenylarsonium chloride was devised.

Procedure: Determine the element on a sample of about 400 pl, following the procedure as described above for technetium, but with the following exceptions:

1. Dry the cone before weighing, and the cone and precipitate at the end of the determination, at 126° instead of 110°* (Steps 2, 11).
2. Do not add sodium carbonate solution before the sodium chloride solution (Step 5).
3. Use approximately 800 pl of the tetraphenylarsonium chloride reagent (Step 7).

* The temperature suitable for drying tetraphenylarsonium perrhenate was determined by a thermogravimetric study of the precipitate.

4. Weigh the precipitate as tetraphenylarsonium perrhenate, $(C_6H_5)_4AsReO_4$, and use the factor 0.294 to convert to rhenium (Step 13).

Results: In Table IV results are arranged in ascending order of magnitude for test solutions containing 3.20 μg of rhenium.

Table IV

2.94	3.06	3.14	3.15	3.15
3.15	3.16	3.18	3.18	3.22

Mean value ..... 3.13 μg Re
Standard deviation ..... $\pm$ 0.08 μg
Coefficient of variation 2.56%

These results are considered to be very satisfactory.

The Separation of Technetium and Rhenium

It is obvious that before gravimetric determination of technetium or rhenium, those elements which form insoluble precipitates with tetraphenylarsonium chloride must be absent, and the two elements, if present together, must first be separated. A method which includes separation

Table V

Add sufficient concentrated hydrochloric acid to bring the final concentration to 9 *N*. Heat at 80° for about 40 minutes. Add 40 pl of 1% ferric chloride solution. Agitate and add sufficient concentrated ammonia to precipitate the iron present. Centrifuge

S_1

Contains the *Rhenium* in the perrhenate form. Determine as instructed on p. 725

R_1

Wash once with hydrazine sulphate solution and combine the washings with S_1. Dissolve in the minimum amount of dilute H_2SO_4. Add 30 pl of 6% H_2O_2. Re-precipitate the ferric hydroxide with concentrated ammonia, added in small amounts at a time, with stirring. Centrifuge

S_2

Contains all the *Technetium*. Determine as instructed on p. 723

R_2

Discard

of rhenium and technetium, in conjunction with other elements, has recently been described[7], and with minor amendments was found to be very satisfactory for the present purpose.

An outline of this scheme of separation, as a preliminary to gravimetric determination, is given in Table V.

Notes: 1. Hydrogen peroxide stronger than 6% in the presence of ferric ions and ammonia reacts violently, ammonia, with the evolution of a large volume of oxygen, which is liable to eject the contents of the cone.

Acknowledgement

We are indebted to the U. K. A. E. A., Chemical Services Department, Windscale Works, for facilities for separating small amounts of technetium, and subsequently for the loan of 5 mg of the element.

Summary

A method is outlined for the gravimetric determination of small amounts of technetium and rhenium, using the Oertling quartz-fibre ultramicrobalance. Tetraphenylarsonium chloride is used as the reagent in both determinations, and a method for separation of the two elements from each other is proposed.

Zusammenfassung

Eine Methode für die gravimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Technetium und Rhenium mit einer Quarzfaser-Ultramikrowaage von Oertling wird beschrieben. Für beide Bestimmungen dient Tetraphenylarsoniumchlorid als Reagens. Ein Verfahren zur Trennung der beiden Elemente voneinander wird vorgeschlagen.

Résumé

On indique une méthode pour le dosage gravimétrique de petites quantités de technétium et de rhénium, en utilisant l'ultramicrobalance à fibre de quartz d'«Oertling». On utilise comme réactif, le chlorure de tétraphénylarsonium dans les deux dosages, et l'on propose une méthode de séparation des deux éléments.

References

[1] *C. Perrier* and *E. Segré*, J. Chem. Phys. **5**, 712 (1937).

[2] *M. Nelson, J. K. Foreman*, and *E. Kemp*, Windscale Progress Reports, A. R. D. C., pp. 77, 101, 121, 147; *G. P. Cook* and *J. K. Foreman*, Windscale Progress Reports, IGC. A. R. D. C., p. 223.

[3] *R. J. Magee, I. A. P. Scott*, and *C. L. Wilson*, Talanta **2**, 376 (1959).

[4] *J. P. Gerlit*, Report to the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, A/Conf. 8/P/671, U. S. S. R., 5th July 1955. (Her Majesty's Stationery Office, London.)

[5] *R. J. Magee*, Technetium: in Comprehensive Analytical Chemistry, Ed. by *C. L. Wilson* and *D. W. Wilson*, Vol. I c. Amsterdam: Elsevier. In press.

[6] *F. Jasim, R. J. Magee,* and *C. L. Wilson,* Talanta **2**, 93 (1959).
[7] *F. Jasim, R. J. Magee,* and *C. L. Wilson,* Talanta **4**, 17 (1960).
[8] *S. Tribalat* and *H. Beydn,* Analyt. Chim. Acta **8**, 22 (1953).
[9] *L. E. Glendenin,* Radiochemical Studies: The Fission Products, Book 3, Papers 258, 259 and 329. Edited by *C. Coryell* and *N. Sugarman.* McGraw-Hill Publishing Co., Inc., 1951.
[10] *A. A. Benedetti-Pichler,* Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis. New York: Wiley. 1950.
[11] *H. El-Badry,* Ph. D. Thesis, Chemistry Department, The Queen's University of Belfast: *H. El-Badry* and *C. L. Wilson,* Mikrochem. **40**, 141 (1953); Analyst **77**, 526 (1952).
[12] *P. L. Kirk, R. Craig, J. E. Gullberg,* and *R. O. Moyer,* Analyt. Chemistry **19**, 427 (1947).
[13] *C. L. Wilson* and *H. El-Badry,* Roy. Inst. of Chem. Monog., Symposium on Microbalances, 1950.
[14] *H. Asbury, R. Belcher,* and *T. S. West,* Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 598.
[15] *C. Perrier* and *E. Segré,* J. Chem. Phys. **7**, 155 (1939).
[16] *W. Wagner, C. J. Hull,* and *G. E. Markle,* Advanced Analytical Chemistry. New York: Reinhold. 1956.
[17] *J. H. Müller* and *H. A. Lalande,* J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2378 (1933).
[18] *H. H. Willard* and *G. F. Smith,* Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **11**, 305 (1939).
[19] *F. Hecht* and *J. Donau,* Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Vienna: J. Springer. 1940.
[20] *A. Voigt,* Z. anorg. Chem. **249**, 225 (1942).

Lehrkanzel für Chemie an der Technischen Universität für Schwerindustrie, Miskolc, Ungarn

Über das „Vergrößerungsverfahren" bei kolorimetrischen Ultramikrotitrationen mit lichtelektrischer Endpunktbestimmung*

Von

J. Mika und **B. Szopory**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 13. April 1960)

1. Prinzipielle Vorbemerkungen

Bekanntlich versetzt man im allgemeinen bei kolorimetrischen Titrationen die Probelösung mit geeigneten, eine gefärbte Verbindung hervorrufenden Reagenzien. Man versetzt weiters ein mit der Probe beinahe übereinstimmendes Volumen des Lösungsmittels mit der ungefähr gleichen Menge der in der Probe befindlichen Substanz und titriert diese „Blindprobe" mit einer Maßlösung, die die zu bestimmende Verbindung in bekannter Konzentration enthält, bis zur Farbgleichheit. Bei lichtelektrischer Endpunktbestimmung wird dabei die Farbgleichheit mit Hilfe eines entsprechenden Photometers bestimmt. Man erreicht hiermit im Vergleich zur visuellen Methode nicht nur eine größere Indikationsgenauigkeit, sondern unter Anwendung eines geeigneten Lichtempfängers auch die Möglichkeit, im nicht sichtbaren Spektralgebiet zu arbeiten[1].

Man kann bei diesen Verfahren die Menge der zu bestimmenden Verbindung unmittelbar aus der verbrauchten Menge der Maßlösung nur dann genau berechnen, wenn das Volumen der Probe und der bis zur Farbgleichheit titrierten Blindprobe gleich groß ist. Andernfalls erhält man entsprechend genaue Titrationsresultate nur dann, wenn man die verbrauchte Menge der Maßlösung mit dem Volumenverhältnis von Probe und Blindprobe multipliziert. Man muß also den Faktor

$$f = \frac{V_p}{V_b + V_m} \tag{1}$$

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

berücksichtigen, worin V_p das Volumen der Probe, V_b das Anfangsvolumen der Blindprobe und V_m das Volumen der verbrauchten Maßflüssigkeit bedeuten.

Diese Methode leistet auch dann gute Dienste, wenn man unter Einhaltung der Bestimmungsgenauigkeit versucht, die mittels der kolorimetrischen Titrationen bestimmbare Substanzmenge mit Hilfe des „*Vergrößerungsverfahrens*" wesentlich zu vermindern[2].

Man kann diese Aufgabe bloß durch Verdünnen der Proben nicht lösen. Bei der lichtelektrischen Indikation wächst nämlich der Fehler der Endpunktbestimmung wesentlich, wenn die Extinktion der verglichenen Lösung außerhalb der Grenzen $0{,}1 < E < 1{,}1$ ist und wenn das Lambert-Beersche Gesetz nicht erfüllt ist[3]. Ist dabei die letztere Bedingung gesichert, dann ist $E = \varepsilon' \cdot c \cdot h$, wenn ε' der Extinktionskoeffizient der gefärbten Verbindung, c deren Konzentration und h die Weglänge des die Lösung durchstrahlenden Lichtes sind. Wird dabei eine Probelösung, die von der zu bestimmenden Substanz a mol enthält, in einem zylindrischen Gefäß mit einem Durchmesser von d axillar durchstrahlt, so ergibt sich

$$c = 4\,a/d^2\,\pi\,h.$$

Hieraus folgt als Bedingung für eine entsprechend große Indikationsgenauigkeit

$$0{,}1 < \frac{4\,a}{d^2\,\pi} < 1{,}1. \tag{2}$$

Man erhält die größtmögliche Genauigkeit[3], wenn

$$E = \frac{4\,a}{d^2\,\pi} \approx 0{,}4. \tag{3}$$

Aus der Ungleichung (2) geht hervor, daß man *die Menge der durch kolorimetrische Titration bestimmbaren Substanz zweckmäßig nur so vermindern kann, daß man den Durchmesser der die Probelösung enthaltenden Küvette verkleinert.* Wird dieser z. B. um eine Zehnerpotenz kleiner, so wird die Menge der bestimmbaren Substanz um zwei Zahlenordnungen geringer.

Bei der erwähnten Maßnahme ist ungünstig, daß gleichzeitig auch der Querschnitt des die Probelösung durchstrahlenden Lichtbündels wesentlich vermindert wird. Beim Gebrauch einer allzu engen Küvette wird die auf den lichtelektrischen Empfänger fallende Lichtenergie so gering, daß hierdurch die Indikationsgenauigkeit leidet. Die Photozellen reagieren nämlich beim Vergleich von Lichtintensitäten auf Intensitäts*differenzen.*

Es ist leicht einzusehen, daß, je größer das Volumen der titrierten „Blindprobe" ist, auch desto mehr Maßlösung erforderlich ist, um Farb-

gleichheit mit der Probelösung zu erreichen. Je größer aber der Maßlösungsverbrauch ist, desto einfacher ist bei der Ultramikroarbeitsweise die Durchführung der Titrationen. Bei den *kolorimetrischen Titrationen nach dem Vergrößerungsverfahren ist es daher zweckmäßig, eine möglichst große Titrationsküvette zu benützen.*

Dies ist auch insofern günstig, als man bei Berechnung der Titrationsergebnisse die durch die Zugabe der Maßlösung entstehende Volumänderung der Blindprobe *eher* vernachlässigen kann. Vorbedingung ist aber, daß man mit einer entsprechend konz. Titrierflüssigkeit arbeitet. Der zulässige Wert von F_t (Teilfehler der Bestimmung) muß nämlich die Bedingung erfüllen, daß

$$F_t \gtrless 100 \frac{V_m}{V_b}, \tag{4}$$

worin V_b das Volumen der Blindprobe, bzw. V_m das der verbrauchten Titrierflüssigkeit darstellen.

Ist z. B. ein Teilfehler von $F_t = 0{,}5\%$ zulässig, so verursacht die Zugabe der Maßflüssigkeit bei der Berechnung der Analysenresultate nur dann einen vernachlässigbaren Fehler, wenn der Maßlösungsverbrauch mindestens 200mal kleiner ist als das Volumen der Blindprobe. Enthält dabei die Titrationsküvette z. B. 25 ml Flüssigkeit, so ist die Vernachlässigung nur dann zulässig, wenn das Volumen der verbrauchten Titrierlösung höchstens 0,125 ml ist.

Bei der Verwendung des Vergrößerungsverfahrens ist es natürlich günstig, wenn die durchstrahlte Schichtdicke der Probe und die der Blindprobe praktisch gleich sind. Man ist nämlich dann nicht nur unabhängig von der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes, sondern hat auch den Vorteil, daß man eventuell die *Umrechnungszahl der Maßlösung rechnerisch feststellen* kann. Die Vorbedingung hierfür ist aber, daß der auf die Küvetten fallende Lichtstrom tatsächlich *völlig* gleiche Schwächung erleidet, wenn die beiden Küvetten mit gefärbten Lösungen gleicher Zusammensetzung gefüllt sind.

Ist es notwendig, die *Umrechnungszahl der Maßlösung experimentell zu bestimmen*, so verfährt man bei dem Vergrößerungsverfahren so, daß man die Kapillarküvette mit einer Lösung füllt, welche die zu bestimmende Verbindung in bekannter Konzentration (c) bzw. die notwendigen Reagenzien in geeigneten Mengen enthält. Man titriert dann die in der — auch für die übrigen Bestimmungen benutzten — Titrationsküvette befindliche „Blindprobe" mit der betreffenden Maßflüssigkeit bis zur Farbgleichheit. Werden dabei von der Maßflüssigkeit V_m ml verbraucht, und war das Volumen der „Blindprobe" vor der Titration V_b, so ist bei Farbgleichheit die *scheinbare* Konzentration der beiden Lösungen an der zu bestimmenden Verbindung gleich.

Folglich ist

$$c = \frac{f \cdot V_m}{V_b + V_m}.$$

Die Umrechnungszahl entspricht also der Beziehung

$$f = \frac{V_b + V_m}{V_m} \cdot c. \tag{5}$$

Man könnte annehmen, daß es bei kolorimetrischen Titrationen überflüssig ist, bei der Berechnung der Titrationsergebnisse die Volumänderung der titrierten Blindprobe zu berücksichtigen, wenn man die Umrechnungszahl in der beschriebenen Weise experimentell bestimmt. Dies ist aber meistens nicht der Fall, wenn man eine größere Genauigkeit erreichen will. Enthalten nämlich V ml der zur Bestimmung der Umrechnungszahl benutzten Lösung a μg des zu bestimmenden Stoffes und werden bei der Titration bis zur Farbgleichheit der Blindprobe V_m ml Maßflüssigkeit verbraucht, so ergibt sich aus Gl. (5), daß die richtige Umrechnungszahl

$$f = \frac{a}{V} \cdot \frac{V_b + V_m}{V_m}. \tag{5a}$$

Werden bei der Titration einer Probe V_p ml Maßflüssigkeit verbraucht, so ist leicht zu berechnen, daß die untersuchte Probelösung von dem zu bestimmenden Stoff

$$X = a \cdot \frac{V_b + V_m}{V_m} \cdot \frac{V_p}{V_b + V_p} \tag{6}$$

dann enthält, wenn sie ebenfalls auf V ml verdünnt ist. Man kann weiters in gleicher Weise feststellen, daß anscheinend

$$X' = a \cdot \frac{V_b}{V_m} \cdot \frac{V_p}{V_b} \tag{7}$$

ist, wenn man die Volumänderungen der titrierten Lösungen vernachlässigt. Durch diese Vereinfachung entsteht ein absoluter Fehler von $\Delta X = X - X'$, bzw. unter Berücksichtigung der Gl. (6) und (7) ein relativer Fehler von

$$F_b = 100 \, \frac{V_m + V_p}{V_b + V_m} \, \%. \tag{8}$$

Man kann mit Hilfe der Gl. (8) ermitteln, daß bei der Berechnung der Titrationsergebnisse die in der Abb. 1 ersichtlichen Fehler entstehen, wenn man die durch die Zugabe der Maßflüssigkeit entstehenden Volumänderungen der Blindprobe sowohl bei der Bestimmung der Umrechnungszahl wie bei der Titration der Proben vernachlässigt. Die Kurven der Abb. 1 stellen dabei die Abhängigkeit dieses Fehlers teils von dem Verhältnis V_p/V_m, teils von V_b/V_m dar. Auf der logarithmisch geteilten Abszisse ist das Verhältnis der für die Titration der Probe verbrauchten

Menge Maßlösung zu der für die Bestimmung der Umrechnungszahl verbrauchten Menge aufgetragen. Die dargestellten Kurven geben da-

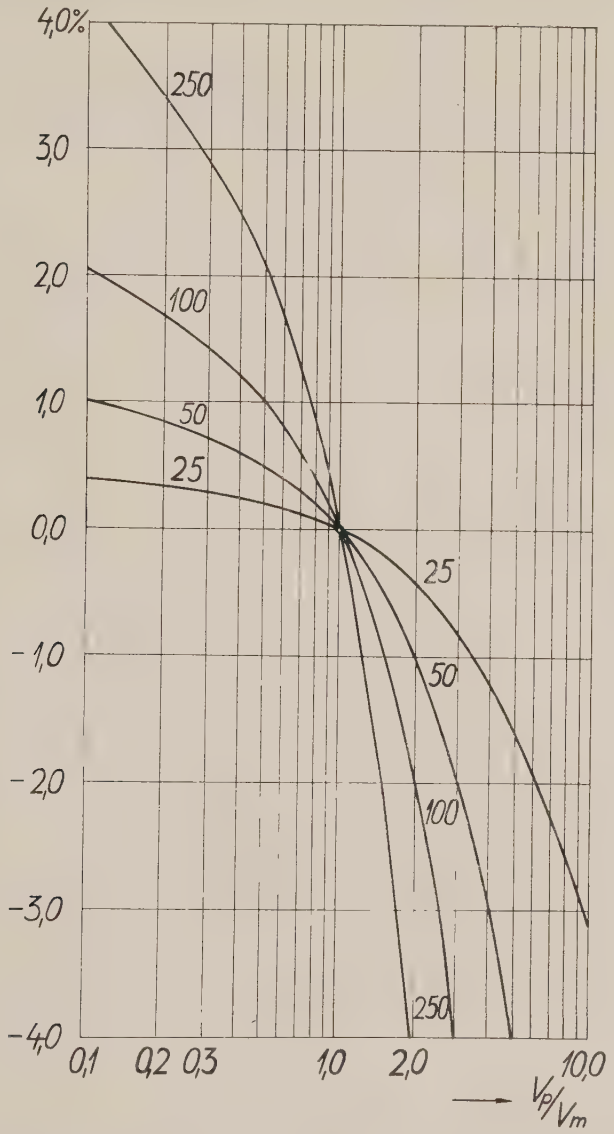


Abb. 1. Durch Vernachlässigung der Volumänderung der Blindprobe entstehende Fehler

gegen die bei der Berechnung des Fehlers berücksichtigten Verhältnisse des Volumens der Blindprobe zum Volumen der zur Bestimmung der Umrechnungszahl verbrauchten Maßlösung an.

Aus dem Diagramm geht deutlich hervor, daß man bei der Berechnung der Titrationsergebnisse die während der Bestimmung entstehende Volumänderung der Blindprobe völlig vernachlässigen kann, wenn bei der Untersuchung der Proben ungefähr die gleiche Maßlösungsmenge verbraucht wird wie bei der Bestimmung der Umrechnungszahl. Andernfalls ist es aber *auch bei der experimentellen Bestimmung der Umrechnungszahl nur in wenigen Fällen gestattet, die infolge der Titration der Blindproben entstehende Volumänderung zu vernachlässigen,* wenn man einen größeren Analysenfehler vermeiden will.

Um dies zu beweisen, läßt sich mit Hilfe des Diagramms der Abb. 1 feststellen, daß ein Fehler von $\pm 0{,}5\%$ nur dann nicht entsteht, wenn z. B. die nachstehend mitgeteilten zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. das Volumen der zur Bestimmung der Umrechnungszahl notwendigen Maßlösung darf höchstens den hundertsten Teil des Blindprobenvolumens ausmachen;

2. die zur Titration der Probe verbrauchte Maßlösung darf höchstens das Anderthalbfache bzw. muß mindestens die Hälfte des für die Blindprobe verbrauchten Volumens sein usw.

Berücksichtigt man dabei, daß der durch die Vernachlässigung der Volumänderung entstehende Fehler nur ein Teilfehler der ganzen Bestimmung ist, so geht aus dem obigen Beispiel deutlich hervor, daß diese Vernachlässigung nur in streng begrenzten Fällen zulässig ist.

Bisher wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß die Kapillar- und die Titrationsküvette optisch gleich sind, daß also die gleiche Schwächung des Lichtstroms erfolgt, wenn beide Küvetten mit der gleichen gefärbten Lösung gefüllt sind. Diese Voraussetzung ist aber theoretisch nur dann zulässig, wenn die Schichtdicke der beiden Küvetten und die durch Reflexion an deren Stirnseiten usw. entstehenden Lichtverluste völlig gleich sind. In der Praxis sind aber diese Bedingungen nie ganz erfüllt. Es ist daher von Bedeutung festzustellen, in welchem Maß die Bestimmungsgenauigkeit von der *optischen Ungleichheit der* beiden benutzten *Küvetten* abhängig ist.

Nimmt man bei der Berechnung dieses Fehlers an, daß die scheinbare Farbgleichheit der beiden Lösungen von der Konzentration a/V nur durch die Zugabe von $V_m \pm \Delta$ ml Maßlösung erreicht wird, so läßt sich mit Hilfe der Gl. (5a) die richtige Umrechnungszahl berechnen:

$$f = \frac{a}{V} \cdot \frac{V_b + V_m}{V_m \pm \Delta}.$$

Werden bei einer Titration bis zur scheinbaren Farbgleichheit V_p ml Maßlösung verbraucht, so ist unter Berücksichtigung der optischen Ungleichheit der beiden Küvetten das richtige Titrationsergebnis

$$X = f \cdot \frac{V_p \pm \Delta}{V_b + V_p} = \frac{a}{V} \cdot \frac{V_b + V_m}{V_m \pm \Delta} \cdot \frac{V_p \pm \Delta}{V_b + V_p}.$$

Berücksichtigt man dagegen die optische Ungleichheit der Küvetten nicht, so erhält man in ähnlicher Weise die von der vorigen Gleichung abweichende Beziehung

$$X' = \frac{a}{V} \cdot \frac{V_b + V_m}{V_m} \cdot \frac{V_p}{V_b + V_p}.$$

Berechnet man mit Hilfe der beiden letzten Gleichungen zuerst den absoluten Fehler, also den Wert von $X - X'$, so ergibt sich daraus, daß der prozentuale Fehler

$$F_0 = 100 \frac{\Delta}{V_m} \cdot \frac{V_m - V_p}{V_p \pm \Delta} \%. \tag{9}$$

Berücksichtigt man ferner einfachheitshalber die Annahme, daß

$$n = \frac{\Delta}{V_m} \tag{10}$$

ist, so ergibt sich, daß durch die Vernachlässigung der optischen Ungleichheit der Küvetten ein Fehler von

$$F_0 = 100\, n\, \frac{V_m - V_p}{V_p \pm n\, V_m} \%\, \tag{11}$$

entsteht, wenn man zur Bestimmung der Umrechnungszahl V_m ml, zur Titration der Probe V_p ml Maßflüssigkeit verbraucht, und wenn man zur Beseitigung des durch die optische Ungleichheit der Küvetten entstehenden Fehlers n-mal weniger Maßflüssigkeit benötigt wie zur Bestimmung der Umrechnungszahl. Δ, und daher auch F_0, sind dabei positiv, wenn der Lichtverlust in der Kapillarküvette größer ist als in der Titrationsküvette, wenn also bei Anwendung völlig gleicher Lösungen die scheinbare Extinktion der in der Kapillarküvette befindlichen Lösung größer ist als die der Lösung in der Titrationsküvette.

Tabelle 1. Durch Vernachlässigung der optischen Ungleichheit der Küvetten entstehende Fehler

Δ/V_m %	V_p/V_m										
	0,5 %	0,8 %	0,9 %	0,95 %	1,00 %	1,05 %	1,10 %	1,20 %	1,40 %	1,60 %	2,00 %
1	0,98	0,25	0,11	0,05	0,00	—0,05	—0,11	—0,17	—0,29	—0,36	—0,50
5	4,55	1,18	0,53	0,25	0,00	—0,23	—0,43	—0,80	—1,38	—1,82	—2,44
10	5,73	2,22	1,00	0,48	0,00	—0,43	—0,84	—1,54	—2,67	—3,53	—5,26
20	10,00	4,00	1,83	0,87	0,00	—0,74	—1,54	—2,86	—5,00	—6,67	—9,08

Die mit Hilfe der Gl. (11) berechneten Werte sind in der Tabelle 1 einfachheitshalber so zusammengestellt, daß die mitgeteilten Zahlen die Abhängigkeit des Fehlers von dem prozentualen Verhältnis von Δ zu V_m, bzw. von dem Verhältnis V_p/V_m angeben. Aus der Tabelle 1 geht deutlich hervor, daß man die optische Ungleichheit der benutzten Küvetten nur

dann vernachlässigen kann, wenn hierdurch bei der Bestimmung der Umrechnungszahl der Maßlösungsverbrauch höchstens mit einem Fehler von $\pm$ 1% bestimmt wird, und wenn für die Titration der Proben mindestens halb soviel Maßlösung verbraucht wird wie bei der Bestimmung der Umrechnungszahl. Bei einer größeren Ungleichheit ist dagegen diese Vernachlässigung nur dann zulässig, wenn man bei der Titration der Proben und bei der Bestimmung der Umrechnungszahl ungefähr das gleiche Volumen Maßlösung verbraucht. Es läßt sich daher feststellen, daß es *im allgemeinen unzulässig ist, die optische Ungleichheit der benutzten Küvetten zu vernachlässigen*, wenn diese bei der Bestimmung der Umrechnungszahl einen größeren Fehler als 0,5% verursacht.

Es sei schon hier bemerkt, daß man den durch die *optische Ungleichheit* der benutzten Küvetten entstehenden Fehler *experimentell* leicht *beseitigen* kann. Es genügt nämlich, den auf jene Küvette fallenden Lichtstrom durch Zwischenschaltung eines geeigneten lichtschwächenden Mediums zu vermindern, bei der der Lichtverlust ursprünglich kleiner ist. Man kann meistens schon mit Hilfe einer geeigneten Glasplatte die optische Ungleichheit der beiden Küvetten beseitigen. Dabei muß man aber berücksichtigen, daß die Lichtschwächung von der Wellenlänge des Lichtes abhängig ist. Es ist folglich nicht sicher, daß der Gebrauch einer bestimmten Glasplatte immer den gewünschten Erfolg hat.

Bei kolorimetrischen Titrationen wird die „Blindprobe" bis zur Farbgleichheit mit der Probelösung, also bis zu einem bestimmten physikalischen Effekt titriert. Man begeht daher stets einen vom Zufall abhängigen, mehr oder weniger großen Fehler dadurch, daß die Lösung durch das letzte Maßlösungströpfchen übertitriert wird. Dieser *Tropfenfehler*[4] ist aber nur dann vernachlässigbar, wenn sein maximaler Wert die Genauigkeit der Bestimmung nicht gefährdet. Dies ist dann der Fall, wenn die mit dem letzten Tropfen zugesetzte Menge prozentual zum gesamten Maßlösungsverbrauch in einem Verhältnis steht, das mit den übrigen Teilfehlern der Bestimmung übereinstimmt. Man muß dies bei der Wahl der Maßlösungskonzentration bzw. bei der Wahl der Bürette berücksichtigen.

Schließlich sei aber noch bemerkt, daß man den *Tropfenfehler* bei kolorimetrischen Titrationen mit lichtelektrischer Endpunktsbestimmung *völlig beseitigen* kann. Man dosiert die Titrierflüssigkeit in der Nähe des Titrationspunktes in entsprechend kleinen, aber gleichen Anteilen und liest die Zeigerstellung des Galvanometers bzw. den Maßlösungsverbrauch knapp vor bzw. knapp nach dem Erreichen der Farbgleichheit ab. Der tropfenfehlerfreie Maßlösungsverbrauch läßt sich dann durch Interpolation leicht berechnen[2]. Es empfiehlt sich, diese Methode besonders dann zu verwenden, wenn die verbrauchte Menge der Maßlösung klein ist und daher der Tropfenfehler die relative Genauigkeit der Titrationen stark beeinflussen würde.

2. Die Versuchsanordnung

Mit Rücksicht auf die prinzipiellen Bemerkungen des vorhergegangenen Abschnittes erscheint es zweckmäßig, für das Vergrößerungsverfahren bei kolorimetrischen Ultramikrotitrationen die im folgenden beschriebene Versuchsanordnung zu verwenden.

Es ist am günstigsten, wenn die zur Durchleuchtung der Probelösung benutzte *Kapillarküvette* eine Schichtdicke von 30 mm und einen inneren Durchmesser von 3 mm besitzt. Man kann sie dann in zweckdienlicher Weise mit einem etwa 2 mm breiten Lichtbündel leicht so durchstrahlen, daß an der inneren Wandung der Küvette keine störende Lichtreflexion entsteht. Beim Gebrauch eines noch schmäleren Lichtstrahls wäre nämlich der Photoeffekt zu schwach. Bei Anwendung längerer Küvetten wäre es, ohne einen Vorteil zu gewinnen, wesentlich schwieriger, die Mittellinie der Kapillare entsprechend genau in die optische Achse des Photometers zu bringen, um jede Lichtreflexion zu vermeiden. Zu diesem Zweck ist es beim Gebrauch von Kapillarküvetten notwendig, daß der *Küvettenhalter* nicht nur die genaue Justierung der Kapillarküvette, sondern auch deren Auswechslung ohne neuerliche Zentrierung ermöglicht.

Bei der *Titrationsküvette* muß man in erster Linie darauf achten, daß ihre Länge mit der der Kapillarküvette übereinstimmt, also ebenfalls eine Abmessung von 30 mm besitzt. Dabei ist es zweckdienlich, wenn ihr Rauminhalt mindestens 30 cm^3 beträgt. Man kann dann nämlich Titrationen mit Blindproben von 25 ml leicht durchführen. Weiters soll die Längsachse der Küvette während der Titration parallel mit der optischen Achse des Photometers verlaufen. Eine kleinere Abweichung verursacht allerdings keinen wesentlichen Fehler, da sogar bei einem Winkel von z. B. 6° die Weglänge des Lichtstrahls in der Küvette nur um etwa 0,5% verlängert wird. Der Küvettenhalter kann folglich ganz einfach konstruiert sein.

Die für das Vergrößerungsverfahren bei kolorimetrischen Ultramikrotitrationen benutzte, in Abb. 2 dargestellte *Kapillarküvette* wird am besten aus einem leicht und genau bearbeitbaren Kunststoff (Teflon, Plexiglas usw.) so hergestellt, daß die beiden Stirnseiten der Küvette mit leicht abnehmbaren, planparallelen Glas- oder Quarzscheiben verschlossen sind*, die mittels gleichfalls aus Kunststoff gefertigten Muffen befestigt werden. Eine Dichtung ist dabei überflüssig, weil der hydrophobe Kunststoff genügend dicht schließt. Die Küvette ist an ihrer Außenseite mit zwei ringförmigen Rillen versehen, die so in den Küvettenhalter passen, daß sich die Längsachse der Küvette genau in der optischen Achse

* Die aus Glas bereiteten Kapillarküvetten bewährten sich nicht. Es ist nämlich schwierig, den trichterförmigen Ansatz der Küvette so herzustellen, daß die Achse der Küvette eine völlig gerade Linie bleibt.

des Photometers befindet. Diese Rillen sind so angeordnet, daß deren Mittelpunkte mit der Achse der Kapillare genau zusammenfallen.

Um die Kapillarküvette luftblasenfrei zu füllen, läßt man die Probelösung mittels einer etwa 1 mm dünnen, U-förmigen Glaskapillare durch die senkrechte, trichterförmige Seitenbohrung der Küvette einfließen. Man füllt dabei zuerst die eine Seite der schräggestellten Küvette bis fast zur Mündung des Seitenrohres und dann die andere. Beim Wechseln der Lösung entfernt man die Stirnplatten der Küvette, wäscht Platten und Kapillare zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und saugt Luft durch, um die Kapillare zu trocknen.

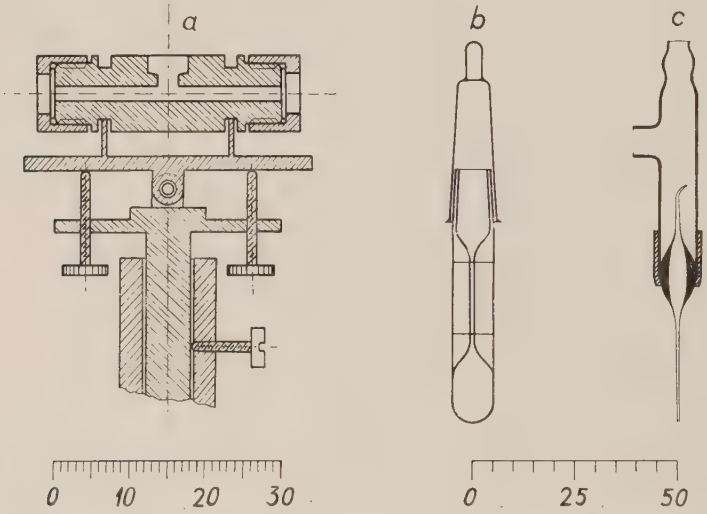


Abb. 2. Geräte für kolorimetrische Ultramikrotitrationen: *a* Kapillarküvette und Kapillarküvettenhalter, *b* Ultramikromeßkolben, *c* markenlose Mikropipette

Der *Kapillarküvettenhalter* (Abb. 2*a*) entspricht den oben erwähnten Anforderungen völlig. Man kann nämlich mit seiner Hilfe die Kapillarküvette nicht nur heben oder senken bzw. seitwärts verschieben, sondern sowohl um eine senkrechte wie um eine horizontale Achse drehen. Sie liegt dabei auf zwei dünnen Metallplatten, in deren V-förmige Ausschnitte die Rillen der Küvette genau hineinpassen. Dadurch ist beim Auswechseln der Küvette eine Justierung überflüssig.

Als *Titrationsküvette* dient eine für photometrische Bestimmungen gebräuchliche zylindrische Küvette mit 30 mm Schichtdicke und etwa 45 mm Durchmesser. Am einfachsten benützt man als Küvettenhalter zwei senkrechte, mit V-förmigem Ausschnitt versehene Metallplatten, die auf derselben Grundplatte befestigt sind wie der Kapillarküvettenhalter. An dieser Grundplatte sind auch Federklemmen zur Befestigung

von Glasplatten angebracht, die zur Beseitigung etwaiger optischer Ungleichheit der benutzten Küvette vorgeschaltet werden.

An derselben Grundplatte ist als Rührvorrichtung eine elektrische Klingel befestigt, an deren Hammer eine ringförmige Kunststoffplatte leicht auswechselbar befestigt ist. Die Lösung wird durch diese Vorrichtung — ohne den Strahlengang des Lichtes zu stören — gründlich gerührt, wenn man die Größe der mit der Achse der Küvette parallelen Schwingungen des Rührers mit Hilfe einer Stellschraube entsprechend regelt.

Für kolorimetrische Ultramikrotitrationen mit Hilfe einer Kapillarküvette dient ein speziell für diese Arbeit konstruiertes *Einzellenphotometer*. Man benötigt keinen zweiten Lichtempfänger, der nicht nur überflüssig, sondern sogar unzweckmäßig wäre[5]. Bei Anwendung eines Einzellenphotometers sind kolorimetrische Titrationen einfach durchführbar. Um einwandfreie Resultate zu gewinnen, genügt es, daß das Licht seine Intensität *nur* während der Bestimmung der Farbgleichheit nicht ändert*.

Für kolorimetrische Titrationen ist ein *Lichtfilter* nicht unbedingt notwendig, aber doch zweckmäßig. Es erhöht die Indikationsgenauigkeit, da es bei eintretenden Farbänderungen eine relativ bedeutend größere Änderung des Lichtstroms verursacht. Bekanntlich sind lichtelektrische Empfänger gegen *Lichtintensitätsdifferenzen* empfindlich[7].

Daher haben wir bei den nachstehend beschriebenen Versuchen stets entsprechende Lichtfilter, und zwar in erster Linie Metall-Interferenzfilter, verwendet. Diese sind insofern vorteilhaft, als sie neben verhältnismäßig kleiner Halbwertsbreite (etwa 10 μm) eine verhältnismäßig große, 30 bis 40%ige Lichtdurchlässigkeit besitzen. Bekanntlich ist aber der spektrale Schwerpunkt der Interferenzfilter von dem Einfallswinkel des Lichtes nicht völlig unabhängig. Deswegen sichert eine entsprechende Haltevorrichtung die senkrechte Stellung der benutzten Lichtfilter zur optischen Achse des Photometers.

Die optische Anordnung des benutzten *Einzellenphotometers* ist in Abb. 3 dargestellt[2,8]. Die Lichtstrahlen einer mit Bleiakkumulator gespeisten Niedervoltlampe (6 V, 30 W) werden mit Hilfe einer Linse mit nicht zu langer Brennweite (F.: 5,5 cm) parallel gerichtet. Die durchleuchtete Küvette befindet sich zwischen zwei Lichtblenden, deren Öffnung im Durchmesser 2 mm beträgt. Eine davon läßt sich als Kappe auf die Kondensorlinse so aufstellen, daß ihr Mittelpunkt mit der optischen Achse der Linse zusammenfällt. Die andere ist an dem Gehäuse des Lichtempfängers befestigt und sowohl waagrecht wie senkrecht verstellbar.

* Man könnte zwar mit Hilfe eines für Wechsellicht gebauten lichtelektrischen Photometers die Farbgleichheit der Lösungen sicherer feststellen. Die Anwendung der Methode verursacht aber beim Gebrauch von Kapillarküvetten wesentliche technische Schwierigkeiten[6].

Dadurch gelangen nur Strahlen auf den Lichtempfänger, die der optischen Achse des Photometers parallel verlaufen.

Es wäre ungünstig, die Kathode des Lichtempfängers durch ein schmales, aber sehr intensives Lichtbündel zu belichten, weil dann leicht Ermüdungserscheinungen auftreten. Um dies zu verhindern, befindet sich unmittelbar vor dem Lichtempfänger eine kleine Mattglasplatte. Dadurch wird die Oberfläche der ganzen Kathode auch bei Anwendung eines schmalen Lichtbündels verhältnismäßig gleichmäßig belichtet.

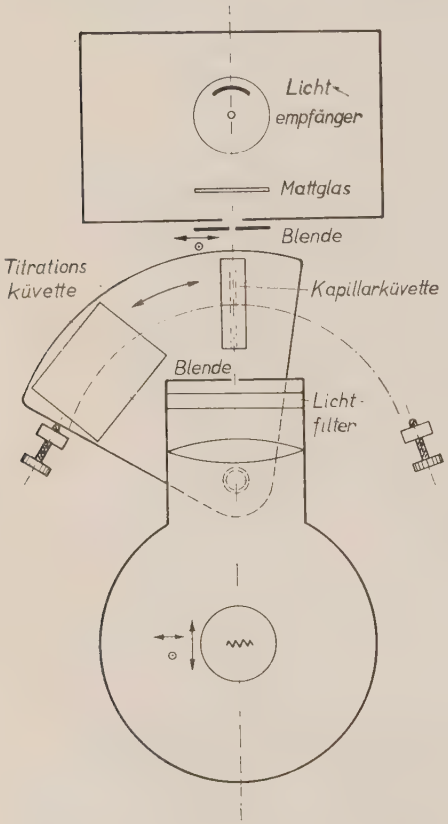


Abb. 3. Optische Anordnung des lichtelektrischen Photometers für kolorimetrische Ultramikrotitrationen

Um die Küvetten möglichst rasch auswechseln zu können, sind beide Küvettenhalter an einer starren Metallplatte befestigt, die um eine genau unterhalb der optischen Achse des Photometers befindliche, senkrechte Welle waagrecht schwenkbar ist. Mittels zweier Stellschrauben wird die Längsachse der Küvetten stets *genau* in der gleichen Lage, und zwar immer in der Achse des Photometers bzw. parallel dazu fixiert.

Bei der *Justierung der optischen Anordnung* stellt man zuerst die Lage der Glühlampe so ein, daß sich die Mitte ihrer Glühspirale ungefähr in der optischen Achse des Photometers befindet. Die Glühlampe ist durch Stellschrauben vertikal und horizontal verschiebbar. Ebenfalls mit Hilfe einer geeigneten Stellschraube reguliert man die Entfernung zwischen Glühlampe und Kondensorlinse so, daß in einer Entfernung von etwa 3 m ein scharfes Bild des Glühfadens erscheint. Hiernach bringt man zuerst die justierbare Lichtblende, dann die Kapillarküvette in die richtige Lage. Diese ist am besten daran kenntlich, daß dann das meiste Licht auf die Photozelle fällt, also der Zeiger des Galvanometers maximal ausschlägt.

Bei Anwendung der Kapillarküvette ist die auf die Photozelle einfallende Lichtmenge verhältnismäßig klein. Man muß folglich entweder eine Alkali-Photozelle mit einem geeigneten Gleichstromverstärker[8] oder einen Sekundärelektronen-Vervielfacher (Multiplier) verwenden*. Dieser ist insofern vorteilhafter, als dessen spektrale Empfindlichkeit in einem verhältnismäßig weiten Spektralgebiet genügend groß ist, und als er völlig trägheitslos arbeitet. Eine stabilisierte Netzspannung ist in beiden Fällen notwendig.

Das elektrische Schaltschema der verwendeten Meßvorrichtung ist in Abb. 4 wiedergegeben**. Bei dieser Anordnung wird für den Betrieb des Multipliers (931 A) nicht die größte zulässige Spannung, sondern nur eine solche von etwa 800 V benutzt. Diese kann man mit dem Widerstand R verändern und so die Empfindlichkeit des Lichtempfängers regeln. Dies ist notwendig, weil die spektrale Empfindlichkeit des Multipliers nicht ganz gleichmäßig ist***. Die Meßvorrichtung ist nicht unmittelbar, sondern mit Zwischenschaltung zweier Spannungsstabilisatoren an den Netzstrom geschaltet, damit Spannungsänderungen möglichst keine Störungen verursachen.

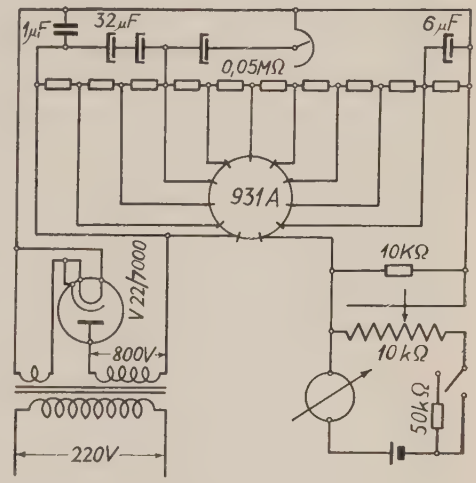


Abb. 4. Das elektrische Schaltschema der Meßvorrichtung

Versuche ergaben ferner, daß bei kolorimetrischen Ultramikrotitrationen die Farbgleichheit der verglichenen Lösungen nicht mit der Ausschlags-, sondern besser mit der Nullmethode festgestellt wird. Dies läßt sich so durchführen, daß man in den Anodenstromkreis des Multipliers nicht unmittelbar ein Galvanometer, sondern einen Widerstand von 10 kΩ schaltet und den Spannungsunterschied kompensiert. Die Gleich-

---

* Die Empfindlichkeit der derzeit bekannten Photoelemente ist nicht genügend groß.

** Bezüglich des elektrischen Schaltschemas für Photozellen mit Gleichstromverstärkung siehe z. B. [8].

*** Die spektrale Empfindlichkeit des verwendeten Multipliers sinkt oberhalb 600 μm bedeutend. Er ist folglich für Arbeiten im roten Spektralgebiet nicht geeignet, dagegen ist er im nahen Ultraviolett recht brauchbar.

färbigkeit der verglichenen Lösungen wird dann durch die Nullstellung des Galvanometerzeigers angezeigt, wenn man vorher das Potentiometer entsprechend einstellt.

Bei Anwendung der beschriebenen elektrischen Meßanordnung schaltet man den Netzstrom und den Strom des Bleiakkumulators vor Beginn der ersten Bestimmung ein und wartet etwa 10 Minuten. Man stellt dann zuerst das Potentiometer (P) der Kompensationsvorrichtung so ein, daß das Galvanometer stromlos bleibt, wenn sich die mit der Probelösung gefüllte Kapillarküvette in der optischen Achse des Photometers befindet. Dann schaltet man in den Stromkreis des Galvanometers den größten Wert des Vorwiderstandes R_v ein und wechselt die Kapillarküvette gegen die Titrierküvette aus. Die darin befindliche Lösung wird nun so lange titriert, bis der Galvanometeranzeiger die Nullstellung fast erreicht. Man bringt dann wieder die Kapillarküvette in den Lichtweg des Photometers, schaltet den Vorwiderstand des Galvanometers ganz aus und stellt — wenn notwendig — die Stromlosigkeit des Galvanometers mittels des Potentiometers P wieder her. Dann wechselt man die Kapillarküvette neuerdings gegen die Titrierküvette aus und beendet die Titration bei größter Galvanometerempfindlichkeit möglichst rasch. Es empfiehlt sich schließlich, die Farbgleichheit beider Lösungen nochmals zu kontrollieren. Man hat aber darauf zu achten, daß beim Wechseln der Küvetten der Stromkreis des Galvanometers stets unterbrochen ist.

3. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen und deren Grenzen

Die mittels des Vergrößerungsverfahrens durch kolorimetrische Titration erreichbare Bestimmungsgenauigkeit wird festgestellt, indem man Titrationen mit gefärbten Lösungen durchführt. Man geht dabei in ähnlicher Weise vor wie bei Vergleichsmessungen mit Kolorimetern und Photometern[9]. Die so ermittelten Fehler beruhen nur auf der Ungenauigkeit der Meßmethode selbst, während jene Fehlerquellen, die der analytisch-chemischen Bestimmung anhaften, völlig beseitigt sind. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 2 zusammen gefaßt.

Um die Genauigkeit des Vergrößerungsverfahrens besser beurteilen zu können, enthält die Tabelle 2 auch Angaben über Vergleichsmessungen mit bekannteren, modernen Photometern[10]. Bei deren Auswahl erschien es zweckmäßig, nicht nur die Leistungen technischer und wissenschaftlicher Geräte mitzuteilen, sondern auch die Meßgenauigkeit der nach dem Prinzip der Ausschlags- bzw. Kompensationsmethode arbeitenden Photometer. Ferner ist auch der Umstand zu berücksichtigen, daß man bei unserem Instrument Selenphotoelement, Sekundärelektronenvervielfacher bzw. Alkaliphotozelle mit Gleichstromverstärkung als lichtelektrischer

Empfänger benutzt werden*. Die in Tabelle 2 angegebenen mittleren Fehler des Vergrößerungsverfahrens sind dabei aus je fünf parallelen Titrationen ermittelt.

Tabelle 2. Mittlere Fehler des Vergrößerungsverfahrens bzw. der Vergleichsmessungen mit einigen gebräuchlicheren Photometern

			Vergrößerungsverfahren		Spektralkolorimeter von Lange		Kompensationsphotometer von Leitz		Quarz-Spektrophotometer DU nach Beckman	
Meßmethode:			Titration		Ausschlagsmethode		Kompensationsmethode		Kompensationsmethode	
Lichtquelle:			Glühlampe		Glühlampe		Glühlampe		Glühlampe	
Lichtempfänger:			Multiplier		Se-Photoelement		Multiplier		Alkali-Photozelle	
Gefärbte Verbindung	Probelösung: Konzentration mg/100 ml	Extinktion* E	Filter λ max. nm	Fehler %	Filter λ max. nm	Fehler %	Filter λ max. nm	Fehler %	Filter λ max. nm	Fehler %
Chrom(VI)	0,2	n. m.	430	± *0,71*	430	—	445	± 1,0	436	± 3,1
	2,0	0,28		± *0,24*		± 2,0		± 0,50		± 0,80
	4,0	0,56		± *0,22*		± 1,2		± 0,40		± 0,50
	6,0	0,83		± *0,19*		± 1,0		± 0,35		± 0,25
	10,0	1,4		± *0,26*		± 1,0		± 0,60		± 0,65
Echtrot	0,05	n. m.	530	± *2,0*	515	± 8,0	510	± 2,5	515	± 1,2
	0,25	0,18		± *1,3*		± 3,2		± 0,90		± 0,70
	0,50	0,40		± *0,94*		± 1,8		± 0,35		± 0,30
	1,00	0,80		± *0,47*		± 1,2		± 0,75		± 0,25
	2,00	1,5		± *0,26*		± 0,6		± 1,5		± 1,0
Chrom(III)	g/100 ml									
	5,0	0,13	610	± *2,15*	600	± 10,0	620	± 2,0	630	± 0,75
	50	0,85		± *0,55*		± 1,0		± 1,0		± 0,25
	100	1,62		± *0,48*		± 2,0		± 0,80		± 0,30
	200	n. m.		± *0,60*		± 1,5		± 0,50		± 0,95
	300	n. m.		± *0,42*		± 1,0		n. m.		n. m.

Abkürzung: n. m. = nicht meßbar.

* Bei 30 mm Schichtdicke bestimmt.

Aus den Meßwerten der Tabelle 2 geht hervor, daß man mittels des Vergrößerungsverfahrens bei kolorimetrischen Titrationen wesentlich genauere Resultate erhält als mit Hilfe des „Spektralkolorimeters" von

* Photometer mit Quecksilberdampflampe sind absichtlich nicht berücksichtigt. Es ist nämlich bei kolorimetrischen Titrationen nicht nur überflüssig, sondern unvorteilhaft, mit monochromatischem Licht zu arbeiten, wenn man die Bestimmungen mit sichtbarem Licht durchführt.

Lange, also eines gut bewährten technischen Gerätes. Vergleicht man die angegebenen Titrationsergebnisse mit der Reproduzierbarkeit der mit dem „Kompensationsphotometer" von Leitz bzw. der mit dem „Spektrophotometer DU" von Beckman gewonnenen Messungen, so kann man im allgemeinen ebenfalls feststellen, daß *die Genauigkeit des Vergrößerungsverfahrens auch im Vergleich mit Präzisionsphotometern günstig ist.* Die mittleren Fehler dieser Methode sind sogar bei der Untersuchung von Chrom(VI), also von gelben Lösungen im Durchschnitt wesentlich kleiner als die Ungenauigkeit der Messungen mit den vorher genannten Geräten.

Der Tabelle 2 ist weiters zu entnehmen, daß man mit Hilfe des Vergrößerungsverfahrens auch bei Lösungen mit großer Extinktion gute Meßergebnisse erhält; bei so hoch konz. Lösungen versagen die photometrischen Methoden völlig oder sie liefern jedenfalls wesentlich ungenauere Resultate als das Vergrößerungsverfahren. Berücksichtigt man ferner, daß man auch bei der Titration sehr verd. Lösungen, also mit sehr kleiner Extinktion genügend genaue Bestimmungsergebnisse erhält, so kann man feststellen, daß *das Vergrößerungsverfahren in einem wesentlich größeren Konzentrationsgebiet verwendbar ist als lichtelektrische und visuelle photometrische Methoden.*

Berücksichtigt man schließlich, daß zur Durchführung des Vergrößerungsverfahrens ein Probenvolumen von etwa 0,5 ml genügt, so ergibt sich aus der Tabelle 2 auch, daß man meßtechnisch 1 μg Chrom mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,71% als Chromat bestimmen kann. Bekanntlich ist dabei die Bestimmung des Chroms als Chromat nicht einmal die empfindlichste photometrische Chrombestimmung. Diese Tatsache zeigt ebenfalls, daß sich das Vergrößerungsverfahren für die Ultramikrobestimmung sehr eignet.

4. Die Ultramikrobestimmung von Titan mit Wasserstoffperoxyd

Um die praktische Anwendbarkeit der vorangehenden Ausführungen zu zeigen, wird nachstehend als Beispiel die Ultramikrobestimmung des Titans mit Wasserstoffperoxyd beschrieben.

Bei Mikro- bzw. Ultramikrobestimmungen ist es bekanntlich ratsam, hinsichtlich Konzentration der Probelösung und der zugefügten Reagenzien die bei der Makroarbeit gutbewährten Vorschriften möglichst einzuhalten. Auch bei dem Vergrößerungsverfahren ist es günstig, wenn die Probelösung und die Blindprobe bei der Bestimmung des Titans mit Wasserstoffperoxyd 5% konz. Schwefelsäure, 10% Phosphorsäure (d = 1,7) und 5% Wasserstoffperoxydlösung (3%ig) enthält[11]. Es ist weiters empfehlenswert, bei der Titration ein Lichtfilter zu verwenden, dessen Filterschwerpunkt mit dem Maximum der Extinktionskurve der Pertitansäure

möglichst zusammenfällt, also zwischen 390 und 430 nm, am besten bei etwa 400 nm liegt[11].

Die Konzentration der Maßflüssigkeit ist so zu wählen, daß einerseits der Tropfenfehler vernachlässigbar bleibt, anderseits die Blindprobe durch die Titrationslösung nicht allzu sehr verdünnt wird. Je nach dem Titangehalt der Proben arbeitet man mit Maßlösungen, deren Konzentration einen Verbrauch zwischen 0,3 und 1,0 ml bedingt. 1-ml-Mikrobüretten mit 0,01-ml-Teilung lassen auch Maßlösungsanteile von etwa 0,001 ml dosieren. Man verwendet z. B. eine senkrechte, hahnlose Mikrobürette[12] bzw. für genauere Bestimmungen eine Mikrowägebürette[13].

Reagenzien

1. „Reagensgemisch": Man verdünnt 200 ml verd. H_2SO_4 (1 + 1) und 200 ml H_3PO_4 (d = 1,7) mit 500 ml H_2O. Vor dem Gebrauch des Reagens werden 90 ml dieser Lösung mit 10 ml 3%iger H_2O_2-Lösung versehen.

2. Titansulfatstammlösung, entsprechend 1,000 mg TiO_2/ml: Man wägt 0,5 ± 0,0002 g reinstes, bei 1000° bis zur Gewichtskonstanz geglühtes TiO_2 in einen Platintiegel ein und schließt es mit 5 g $K_2S_2O_7$ auf. Die Schmelze löst man in 200 ml verd. H_2SO_4 (1 + 3) auf und filtriert die Lösung. Das mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschene Filter wird verbrannt und das Gewicht des bei 1000° geglühten Rückstandes bestimmt. Man verdünnt hiernach die Titansulfatlösung so, daß sie unter Berücksichtigung des Glührückstandes genau 1,0 ± 0,001 mg TiO_2/ml enthält.

3. Titansulfatmaßlösung: 0,250 mg TiO_2/ml. Man verdünnt 100 ml der Lösung 2 in einem Meßkolben auf genau 500 ml.

Vor Beginn der Bestimmungen prüft man zuerst die *optische Gleichheit* der benützten Küvetten, indem man die Kapillarküvette mit 1 + 1 verd. „Reagensgemisch" füllt, sie in den Lichtweg des Photometers bringt und den Photostrom kompensiert. Dabei benutzt man ein Lichtfilter mit dem Schwerpunkt von 430 nm, wie es auch nachher bei den Bestimmungen verwendet wird. Man pipettiert dann 25,0 ml 1 + 1 verd. „Reagensgemisch" in die Titrationsküvette. Verursacht das Auswechseln der Küvetten eine größere Änderung in der Zeigerstellung des Photometers, so versucht man, diese durch Zwischenschalten einer geeigneten Glasplatte zu beseitigen. Gelingt dies nicht hinreichend genau, wird also der Lichtstrom durch die Kapillarküvette auch nachher in nicht vernachlässigbarer Weise geschwächt, so bestimmt man die notwendige Korrektur, indem man die in der Titrationsküvette befindliche Lösung mit einer 1 + 10 verd. Titansulfatlösung (0,1 mg Ti/ml) bis zur „Farbgleichheit", also bis zur Nullstellung des Galvanometerzeigers titriert. Man muß die so

ermittelte Korrektur bei der Berechnung jener Titrationsergebnisse berücksichtigen, bei welchen der Titangehalt der verbrauchten Maßlösung kleiner ist als ein Hundertstel jener Titanmenge, die sich in der zur Ermittlung der Korrektur verbrauchten Titrierflüssigkeit befand (vgl. Tabelle 1).

Bei der *Titration der Proben* bringt man die 1 bis 50 μg TiO_2 enthaltende Probelösung von höchstens 0,20 ml Volumen in den oberen Teil des in Abb. 2b dargestellten, mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,001 ml geeichten Ultramikromeßkolbens von etwa 0,5 ml Rauminhalt[14]. Man schleudert dann die Flüssigkeit mit einer Handzentrifuge in den Kolbenbauch. Die obere Wandung wird danach dreimal mit insgesamt 0,25 ml „Reagensgemisch" so abgespült, daß man die Flüssigkeit stets in den Kolbenbauch schleudert. Man benützt dabei eine Kapillarmeßpipette mit stark ausgezogener Spitze. Die genaue Einstellung der Probelösung mit Wasser bis zur Marke des Meßkolbens erfolgt hiernach mittels einer dünnen Glaskapillare. Man verschließt dann den Kolben mit einer gut aufgeschliffenen Kappe und zentrifugiert die Lösung in die letztere. Die Kapillarküvette wird dann mit der Lösung wie auf S. 738 beschrieben gefüllt.

Dann bringt man in die Titrationsküvette 25,0 ml 1 + 1 verd. „Reagensgemisch" und titriert es mit einer 1,000 mg TiO_2/ml entsprechenden Titansulfatmaßlösung bis zur Farbgleichheit, wenn der TiO_2-Gehalt der Probelösung größer ist als 4 μg. Sonst verwendet man eine Maßlösung entsprechend 0,250 mg TiO_2/ml. Näheres über die Durchführung der Titrationen s. auf S. 742. Ist dabei die optische Ungleichheit der benutzten Küvetten nicht vernachlässigbar, so erhält man den richtigen Maßlösungsverbrauch, indem man von dem gemessenen Volumen jene Maßlösungsmenge in Abzug bringt, die unter Berücksichtigung des Konzentrationsunterschiedes der benutzten Maßlösungen zur Beseitigung der optischen Ungleichheit der Küvetten notwendig war.

Die Berechnung der Titrationsergebnisse erfolgt nach der Gleichung

$$X_{\mu g} = \frac{V_m - \Delta}{25 + V_m} \cdot c_m \cdot V_p. \qquad (12)$$

$X_{\mu g}$ = μg Ti in der Probe,
V_m = Verbrauch an Maßlösung,
Δ = Korrektur für optische Ungleichheit der Küvetten,
c_m = Konzentration der Maßlösung in μg/ml,
V_p = Volumen der Probelösung im Meßkolben.

Bei genaueren Bestimmungen ist es notwendig, c_m experimentell zu bestimmen. Mit Hilfe einer markenlosen Pipette[15] (Abb. 2c) bringt man etwa 0,25 ml Titansulfatstammlösung in den 0,5-ml-Meßkolben, setzt 0,100 ml „Reagensgemisch" zu und verfährt weiter, wie bei der Titration

von Probenlösungen angegeben. Der Titangehalt der Maßlösung ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$c_m = \frac{25 + V_m}{V_m - \Delta} \cdot \frac{a}{V_p}. \qquad (13)$$

V_m = Verbrauch an Maßlösung,
Δ = Korrektur für die optische Ungleichheit der Küvetten,
a = μg TiO_2 vorgelegt,
V_p = Volumen der Probelösung im Meßkolben.

Die Ergebnisse der nach obiger Vorschrift durchgeführten Titandioxydbestimmungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Bei der Berechnung der Titrationsresultate ist dabei nicht die tatsächliche Konzentration der Maßlösung, sondern deren in oben beschriebener Weise festgestellter, in der Tabelle ebenfalls angegebener „Wirkungsgehalt" berücksichtigt. Um Fehler möglichst zu vermeiden, wurde für die Bestimmung des Wirkungsgehaltes der Maßlösungen dieselbe Titansulfatstammlösung verwendet, die in geeigneten Teilmengen auch als Probelösung benutzt wurde. Die Abmessung dieser Teilmengen erfolgte gravimetrisch mit Hilfe einer Mikrowägebürette[13].

Tabelle 3. Die Ultramikrobestimmung von Titandioxyd mit Wasserstoffperoxyd

μg TiO_2 eingewogen	Maßlösung		μg TiO_2 gefunden	Abweichung	
	Wirkungsgehalt μg TiO_2/ml	Volumen ml		μg	%
0,81	0,255 ± 0,002	0,150	0,86	+ 0,05	+ 5,8
2,02	0,255 ± 0,002	0,383	2,15	+ 0,13	+ 0,60
4,69	1,041 ± 0,001	0,286	4,68	— 0,01	— 0,21
7,23	1,041 ± 0,001	0,327	7,26	+ 0,03	— 0,41
11,27	1,041 ± 0,001	0,486	11,18	— 0,09	— 0,80
13,27	1,041 ± 0,001	0,590	13,80	— 0,08	— 0,58
19,54	1,041 ± 0,001	0,876	19,54	— 0,26	— 1,32
24,39	1,041 ± 0,001	1,095	24,53	+ 0,14	+ 0,57
30,77	1,041 ± 0,001	1,675	30,64	— 0,13	— 0,34
50,33	1,041 ± 0,001	2,39	51,1	— 0,8	— 1,6
62,53	1,041 ± 0,001	2,98	62,4	— 0,1	— 1,7

Überblickt man die in der Tabelle 3 mitgeteilten Titrationsresultate, so kann man feststellen, daß man *mit dem Vergrößerungsverfahren Titandioxydmengen von 2 bis 30 μg mit einer Genauigkeit von höchstens ± 1% Fehler bestimmen kann.*

Zusammenfassung

Bei dem „Vergrößerungsverfahren" der kolorimetrischen Titrationen mit lichtelektrischer Endpunktsbestimmung wird die Menge der zu bestimmenden Substanz so festgestellt, daß man eine „Blindprobe" mit

verhältnismäßig großem Volumen mit einer verhältnismäßig konz. Maßlösung so lange titriert, bis die Lösung mit der in einer Kapillarküvette befindlichen Probelösung, also mit einer Lösung von verhältnismäßig kleinem Volumen „farbgleich" wird. Man kann daher mit Hilfe dieser neuen Methode Mikrogrammengen bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wird zuerst die Beseitigung der Fehlerquellen des obigen Verfahrens theoretisch eingehend behandelt. Die zweckmäßigen Versuchsverhältnisse und Geräte werden genau beschrieben. Weiters wird mittels „Vergleichsmessungen" bewiesen, daß man bei Anwendung der Methode im allgemeinen eine mit der exakten photometrischen Bestimmung übereinstimmende Meßgenauigkeit erreichen kann. Man kann ferner auch so verd. bzw. so konz. Probelösungen hinreichend genau untersuchen, bei denen nicht nur das Lambert-Beersche Gesetz nicht gilt, sondern bei denen sowohl die lichtelektrischen wie die visuellen Methoden der Photometrie völlig versagen. Um die praktische Anwendung des Vergrößerungsverfahrens zu zeigen, wird schließlich die Bestimmung des Titans mit Wasserstoffperoxyd beschrieben. Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen geht hervor, daß man mit Hilfe der Methode bei der Bestimmung von 2 bis 30 μg Titandioxyd eine Genauigkeit von mindestens $\pm$ 1% erreichen kann. Bei der Bestimmung größerer Titandioxydmengen (etwa 60 μg) ist der Fehler noch immer kleiner als 2%

Summary

In the "enlargement procedure" of colorimetric titrations with photoelectric determination of the endpoint, the quantity of the material to be determined is so chosen that a "blank" with a relatively large volume is titrated with a comparatively concentrated standard solution until the solution attains the same color as the test solution contained in a capillary cell, i. e. as a solution of comparatively small volume. Consequently, with the aid of this new method, it is possible to determine microgram quantities.

In this communication, there is given first of all an extensive theoretical treatment of the elimination of the sources of error of this procedure. The best experimental conditions and apparatus are fully described. Furthermore, by means of "comparison measurements" it is shown that in the application of the method it is possible to attain in general an accuracy that is in agreement with that of precise photometric measurement. In addition, it is possible to make sufficiently precise studies of test solutions that are so dilute or so concentrated that they no longer obey the Lambert-Beers law, but also of solutions in which the photoelectric as well as the visual photometric methods fail completely. To demonstrate the practical use of the magnification procedure, a description is given of the determination of titanium with hydrogen peroxide. The data obtained show that with this method an accuracy of at least $\pm$ 1% can be reached in the determination of 2 to 30 micrograms of titanium dioxide. In the determination of larger quantities of titanium dioxide (around 60 μg), the error is less than 2% in all cases.

Résumé

Dans le «procédé d'agrandissement» des titrages colorimétriques avec détermination du point d'équivalence avec cellule, la quantité de substance à doser est fixée de manière que l'on titre un «essai à blanc» de volume proportionnellement grand par une liqueur titrée de concentration proportionnelle jusqu'à ce que la solution ait «la même couleur» que la solution à analyser se trouvant dans une cuve capillaire, c'est-à-dire qu'une solution de volume proportionnellement petit. On peut donc doser avec cette nouvelle méthode des quantités de l'ordre du microgramme.

Dans le présent travail, on réalise théoriquement l'élimination des sources d'erreur du procédé mentionné. Les conditions convenables d'expérience et les appareils sont décrits avec précision. En outre, au moyen de «mesures de comparaison», on démontre que l'on peut obtenir par application de la méthode en général, une précision qui coincide avec celle du dosage photométrique exact. De plus, on peut étudier avec une exactitude suffisante des solutions diluées ou concentrées qui, non seulement n'obéissent pas à la loi de Beer-Lambert, mais encore celles pour lesquelles les méthodes à la cellule et les méthodes visuelles font complètement défaut. On décrit complètement le dosage du titane par l'eau oxygénée, pour montrer l'application pratique du procédé d'agrandissement. Il découle des résultats d'expériences communiqués, que l'on peut atteindre à l'aide de cette méthode, dans le cas du dosage de 2 à 30 μg de bioxyde de titane, une précision d'au moins $\pm$ 1%. Dans le cas du dosage de quantités plus grandes de bioxyde de titane (environ 60 μg) l'erreur reste toujours inférieure à 2%.

Literatur

[1] *M. Bendig* und *H. Hirschmüller*, Z. analyt. Chem. **92**, 1 (1933); *A. Ringbom*, Z. analyt. Chem. **115**, 332 (1938/39).

[2] *J. Mika*, Die Methoden der Mikromaßanalyse, 2. Aufl. Stuttgart: F. Enke. 1958. S. 44—52.

[3] *G. Kortüm*, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 3. Aufl. Berlin: Springer-Verlag. 1955. S. 254.

[4] *N. Bjerrum*, Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrationen. Stuttgart: F. Enke. 1914. S. 74.

[5] *J. Mika*, Acta Techn. Acad. Sci. Hung. **2**, 189 (1951).

[6] *H. Briebrecher*, Z. techn. Physik **18**, 431 (1937).

[7] *H. Mohler*, Chemische Optik. Aarau: H. R. Sauerländer. 1951. S. 145.

[8] *G. H. Ellis* und *C. S. Brandt*, Analyt. Chemistry **21**, 1546 (1949).

[9] *H. Pohl*, Chem.-Ztg. **79**, 401, 471, 551, 629 (1955); **80**, 819, 855 (1956); **81**, 785 (1957); **83**, 513 (1959).

[10] *H. Pohl*, Chem.-Ztg. **79**, 401 (1955); **80**, 855 (1956); **83**, 513 (1959).

[11] *W. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil III, Bd. IV. Berlin: Springer-Verlag. 1950. S. 84.

[12] *J. Proszt*, Z. analyt. Chem. **73**, 401 (1928); *G. Gorbach*, Mikrochemisches Praktikum. Berlin: Springer-Verlag. 1956. S. 20; *S. Meyer* und *O. G. Koch*, Spektrochim. Acta **8**, 551 (1959).

[13] *J. Mika*, Z. analyt. Chem. **78**, 268 (1929); Mikrochem. **10**, 384 (1931/32).

[14] *P. L. Kirk*, Quantitative Ultramicroanalysis. New York: Wiley. 1950. S. 46.

[15] *K. Linderstrøm-Lang* und *H. Holter*, Z. physiol. Chem. **201**, 9 (1931).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

Die komplexometrische Bestimmung des Kaliums neben Ammonium*

Von

A. Holasek, H. Lieb und **M. Pećar****

(Eingegangen am 19. April 1960)

Die ursprünglich für einen engen Konzentrationsbereich entwickelte Methode zur Bestimmung des Kaliums im Blutserum[1], bei der das Kalium als Hexanitritokobalt(III) gefällt und das im Niederschlag enthaltene Kobalt komplexometrisch titriert wird, erwies sich auch für einen weiteren Konzentrationsbereich als sehr zuverlässig[2]. Um die Methode auch für die Bestimmung des Kaliums im Harn anwenden zu können, galt es, einen Weg zu finden, die Störung durch das in großer Menge vorhandene Ammonium auszuschalten. Es wurde von vornherein an folgende drei Möglichkeiten gedacht: Abdampfen des Ammoniaks, Oxydation des Ammoniaks zu Stickstoff und Umsetzung des Ammoniaks mit Formaldehyd zu Hexamethylentetramin.

Das Abdampfen des Ammoniaks aus alkalischer Lösung ist sehr langwierig. Die Oxydation des Ammoniaks mit Hypobromit in alkalischer Lösung zu Stickstoff wäre die Methode der Wahl, wenn eine Natronlauge erhältlich wäre, die frei ist von Kalium[2]. Auch das analysenreine Natriumhydroxyd enthält meist so viel Kalium, daß der Blindwert zu groß wird. So blieb als letzte Möglichkeit die Umsetzung des Ammoniums mit Formaldehyd[3].

Ammonium reagiert bekanntlich mit Formaldehyd nach der Gleichung

$$4\,NH_4^+ + 6\,CH_2O \rightleftharpoons 4\,H^+ + (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O.$$

Da es sich hier um eine Gleichgewichtsreaktion handelt und die berechnete Menge Formaldehyd sicher nicht ausreichen würde, galt es

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

** Zavod za anorgansku, analitičku i fizikalnu kemiju Farmaceutskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Jugoslavija.

zunächst zu ermitteln, welche Menge Formaldehyd für eine gegebene Menge Ammonium unbedingt genommen werden muß.

Da auch das Hexamethylentetramin mit Hexanitritokobalt(III) einen Niederschlag gibt, mußte auch untersucht werden, welche obere Grenze an Ammoniak noch mit Formaldehyd gegenüber dem Fällungsmittel maskiert werden kann. Schließlich wurde auch der Einfluß der Kaliumkonzentration auf die Maskierung einer gegebenen Menge Ammonium untersucht.

Reagenzien

Formaldehyd, 30- bis 40%ig.

Natriumacetatlösung: 50 g Natriumacetat löst man auf 100 ml in Wasser.

Natriumhexanitritokobalt(III)-lösung: 3 g Natriumhexanitritokobalt(III) und 0,1 g Natriumnitrit löst man in 10 ml Wasser. Die Lösung ist im Kühlschrank bis zu einem Monat haltbar.

Salzsäure, 1-n.

Harnstoff und Ascorbinsäure in fester Form.

Kupfer-ÄDTA-Lösung: Man bereitet sich eine 0,1-m Lösung von Kupfersulfat und eine 0,1-m Lösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat (= ÄDTA). Durch Titration von 5 ml der Kupfersulfatlösung, die mit etwa 50 ml Wasser verdünnt wird, mit dieser ÄDTA-Lösung ermittelt man das Verhältnis, in dem die beiden Lösungen gemischt werden müssen.

PAN-Lösung: Man löst 0,05 g λ-Pyridylazo-β-naphthol in 100 ml Äthylalkohol.

ÄDTA-Lösung, 0,00100-m: 0,3723 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat-dihydrat werden auf 1000 ml in Wasser gelöst. Das Wasser muß frei sein von Metallionen. Die Lösung ist in einer Kunststoffflasche unbegrenzt haltbar.

Experimentelles

Die Bestimmungen wurden in folgender Art durchgeführt: In ein „silikoniertes" Becherglas, das etwa 50 ml faßt, pipettiert man 2,00 ml Probe, 0,5 ml Natriumacetatlösung, Formaldehyd und schließlich vorsichtig, damit die Lösung nicht verspritzt, 1 ml Hexanitritokobalt(III)-lösung. Man mischt durch schwaches Schwenken und läßt die Lösung im Kühlschrank oder bei Kühlung durch die Wasserleitung über Nacht stehen. Nun filtriert man mit einem Filterstäbchen B 2. Sobald der letzte Tropfen abgesaugt ist, läßt man aus einer Pipette entlang der Gefäßwand und entlang dem Filterstäbchen 2 bis 3 ml gekühltes Wasser einfließen und schwenkt kräftig um. Dieses Waschen soll noch einmal wiederholt werden. Der ganze Vorgang dauert etwa 3 Minuten.

Benötigt man für das Filtrieren und Waschen mehr als 5 Minuten, so ist das Stäbchen verstopft und muß durch Auskochen in konz. Salpetersäure gereinigt werden. Nach dem Kochen wird es ausgiebig mit Wasser gewaschen.

Nun gibt man in das Becherglas, in dem sich auch das Stäbchen befindet, 1 ml 1-n Salzsäure, etwa 4 ml Wasser und etwas Harnstoff und kocht, bis sich der Niederschlag gelöst hat. Das Stäbchen wird mit etwas Wasser ausgewaschen und ausgeblasen. Die so gewonnene Lösung (etwa 15 ml) wird mit 0,5 ml Natriumacetatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Zu der noch heißen Lösung gibt man einige Kriställchen Ascorbinsäure, 2 Tropfen Kupfer-ÄDTA, sowie 2 bis 4 Tropfen PAN-Lösung und titriert sofort mit 0,001-m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Violett auf leuchtend Gelb.

Diskussion

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, benötigt man zur Maskierung von 180 μg Ammonium mindestens 0,7 ml 30%igen Formaldehyd. Anderseits zeigen die Ergebnisse der Tabelle 2, daß man mit 1 ml Formaldehyd bis zu 720 μg Ammonium maskieren kann. Da in beiden Fällen das gleiche Probenvolumen angewandt wurde, kann man den Schluß ziehen, daß eine bestimmte Konzentration des Formaldehyds notwendig ist.

Tabelle 1

Vorgelegt wurden 2,00 ml Probe, enthaltend 195,5 μg K (0,0025-n Kaliumchlorid) und 180,4 μg Ammonium (0,005-n Ammoniumchlorid); zugesetzt wurden wechselnde Mengen Formaldehyd (etwa 30%ig). Bei Versuch 7 war kein Ammonium zugegen

Nr.	Formaldehyd ml	K μg gef.	Δ μg	rel. Fehler %
1	0,1	248,7	+ 53,2	+ 27,2
2	0,2	228,5	+ 33,0	+ 16,9
3	0,3	219,4	+ 23,9	+ 12,2
4	0,5	205,1	+ 9,6	+ 4,9
5	0,7	197,3	+ 1,8	+ 0,9
6	1,0	196,0	+ 0,5	+ 0,3
7	1,0	194,6	— 0,9	— 0,5

Demnach soll die Probe vor dem Zusatz des Fällungsmittels etwa 10%ig an Formaldehyd sein. Unter diesen Bedingungen kann man bis zu etwa 700 μg Ammonium in 2 ml Probe (bis zu 0,02-n Lösungen) maskieren.

Liegen größere Konzentrationen an Ammoniumsalz vor, so kommt es auch dann zu Überwerten, wenn bei gleichem Probenvolumen mehr

Tabelle 2

Vorgelegt wurden 2,00 ml Probe, in der 196 μg Kalium und wechselnde Mengen Ammonium enthalten waren; zugesetzt wurde jeweils 1 ml Formaldehydlösung, etwa 30%ig

Nr.	Ammonium n	$\frac{n\ NH_4}{n\ K}$	K μg gef.	Δ μg	rel. Fehler %
1	0,005	2	196	± 0	± 0,0
2	0,010	4	195	— 1	— 0,5
3	0,020	8	199	+ 3	+ 1,5
4	0,040	16	202	+ 6	+ 3,1
5	0,080	32	806	+ 610	+ 311

Formaldehyd genommen wird. Daß dies zumindest teilweise darauf zurückzuführen ist, daß auch das gebildete Hexamethylentetramin mitgefällt wird, zeigt die Entwicklung von Formaldehyddämpfen beim Auflösen des Niederschlages in Salzsäure und Harnstoff. Der bei Vorliegen großer Ammoniumkonzentrationen entstehende massive Niederschlag ist leichter löslich als der Kaliumniederschlag.

Tabelle 3

Vorgelegt wurden 2,00 ml Probe, die 0,010-n an Ammoniumchlorid war und wechselnde Mengen Kalium enthielt; zugesetzt wurde 1 ml Formaldehydlösung, etwa 30%ig

Nr.	K vorgelegt μg/2 ml	K μg gef.	Δ μg	rel. Fehler %
1	651,0	662,5	+ 11,5	+ 1,8
2	585,9	596,3	+ 10,4	+ 1,8
3	520,8	529,9	+ 9,1	+ 1,7
4	455,7	462,9	+ 7,2	+ 1,6
5	390,6	394,5	+ 3,9	+ 1,0
6	325,5	328,1	+ 2,6	+ 0,8
7	260,4	261,7	+ 1,3	+ 0,5
8	195,3	196,0	+ 0,7	+ 0,4
9	130,2	128,9	— 1,3	— 1,0
10	65,1	59,9	— 5,2	— 8,0

Aus den Tabellen 3 und 4 ist ersichtlich, daß der Fehler mit steigender Kaliumkonzentration bei gleichbleibender Ammoniumkonzentration steigt. Dies kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß bereits etwas Ammonium (oder Hexamethylentetramin) mitgefällt wird und aus der größeren Niederschlagsmenge schwerer ausgewaschen wird.

Auf Grund der hier beschriebenen Versuche kann folgendes Vorgehen empfohlen werden: Liegt sicher eine Ammoniumkonzentration unter 0,02-n vor, so kann das Kalium aus 2,00 ml Probe nach Zusatz von 1 ml

Tabelle 4

Vorgelegt wurden 2,00 ml Probe, die 0,005-n an Ammonium war und wechselnde Mengen Kalium enthielt; zugesetzt wurde 1 ml Formaldehydlösung, etwa 30%ig

Nr.	K vorgelegt μg/2 ml	K μg gef.	Δ μg	rel. Fehler %
1	651,0	661,4	+ 10,4	+ 1,6
2	585,9	595,0	+ 9,1	+ 1,6
3	520,8	529,3	+ 8,5	+ 1,6
4	455,7	460,9	+ 5,2	+ 1,1
5	390,6	393,2	+ 2,6	+ 0,7
6	325,5	326,2	+ 0,7	+ 0,2

30- bis 40%igem Formaldehyd und 0,5 ml Natriumacetat mit 1 ml Hexanitritokobalt(III)-lösung gefällt werden.

Besteht die Möglichkeit, daß die Ammoniumkonzentration höher ist als 0,02-n, so verdünnt man die Probe, soweit es die Kaliumkonzentration gestattet. Die Kaliumkonzentration darf dabei nicht unter etwa 0,0017-n sinken.

Nur dann, wenn man durch Verdünnen der Probe nicht unter eine 0,02-n Konzentration an Ammonium kommt, weil sonst auch die Kaliumlösung zu verdünnt wird, ist man gezwungen, auf das umständlichere Abdampfen des Ammoniums zurückzugreifen.

Zusammenfassung

In einer Lösung, die weniger als 0,02-n an Ammonium ist, läßt sich dieses mit Formaldehyd maskieren, so daß man das Kalium als Hexanitritokobalt(III) fällen und das im Niederschlag enthaltene Kobalt komplexometrisch titrieren kann.

Summary

The ammonium contained in a solution, which is below 0.02 *N* with respect to this component, may be masked with formaldehyde, so that the potassium may be precipitated as hexanitrito cobalt(III), and the cobalt contained in the precipitate may be titrated complexometrically.

Résumé

Dans une solution de titre en ammonium un peu moindre que 0,02 *N* on masque celui-ci par le formaldéhyde, de sorte que l'on peut précipiter le potassium en cobalt-III hexanitrite et titrer par complexométrie le cobalt contenu dans le précipité.

Literatur

[1] *H. Flaschka* und *A. Holasek*, Z. physiol. Chem. **308**, 183 (1957).
[2] *M. Pećar*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 567.
[3] *W. Rüdorff* und *H. Zannier*, Z. analyt. Chem. **140**, 241 (1953).

Aus dem Chemischen Institut der Montanistischen Hochschule Leoben

Ionentrennungen in Auflösungs- und Fällungszonen auf Filtrierpapierstreifen*

Von

E. Schwarz-Bergkampf

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. April 1960)

H. Weisz hat die Kapillaritätswirkung des Filtrierpapiers ausgenützt, um gelöste Substanzen durch Verdampfen des Lösungsmittels in einem schmalen Ring zu sammeln, und konnte sogar für die anorganischen Ionen verschiedene Trennverfahren durchführen, um jede gegenseitige Störung der Spezialnachweise zu vermeiden. Weitere Anwendungen zeigten die vielseitige Brauchbarkeit dieses Verfahrens, das aber für einzelne Trennungen infolge der Ringform eine ungünstige Substanzverteilung ergibt.

So wurde nunmehr versucht, mit einer möglichst einfachen Vorrichtung auf einem dünnen (5 bis 10 mm breiten) Papierstreifen den gleichen Effekt zu erzielen, wobei rasch das Verhalten der Ionen festzustellen wäre. Dabei wurde besonderer Wert auf eine am Papier mögliche Trennfolge gelegt, um die Nachweise in einer Reihenfolge zu führen, die am Papier fixiert wird. Denn gerade dies ist in der Ringofentechnik nicht leicht durchführbar, so daß mit dem neuen Verfahren auch gewisse Erweiterungen dieser einfachen chemischen Analysentechnik am Filtrierpapier möglich sind; ohne aber die spezifische Adsorptionswirkung des Papieres wie in der Chromatographie in Anspruch zu nehmen.

Als Apparatur wurde eine Anordnung angestrebt, in die schmale Papierstreifen eingelegt werden können. Erreicht wurde dies durch einen U-förmig gebogenen Silberblechstreifen (15 × 1 mm), dessen waagrechte Enden noch in 30 mm voneinander entfernte Laschen ausliefen, die von hinten nach vorne umgebogen waren, um den Papierstreifen einschieben und damit befestigen zu können. Dieser Silberblechträger wurde von

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

unten an die Stanzform eines rostfreien Kaffeelöffels angenietet (Abb. 1). Der Stiel dient zur Befestigung und die ebene Laffe schützt den Papierstreifen vor der direkten Erhitzung durch die darunter gestellte Mikroflamme. So kann man ganz leicht durch eine genaue Einstellung der Mikroflamme die Verdunstungsgeschwindigkeit genügend schnell einstellen, ohne daß sich das Papier in den Halterungen bräunt. Wegen der notwendigen Steifheit des Papiers wurden die Streifen aus Hartfiltern geschnitten und ergaben eine Ionenwanderungs- und Trocknungszeit eines aufgebrachten Wassertropfens von 2 bis 3 Minuten, wobei durch eine seitwärts angebrachte Sperre mit einem Wassertropfen, die Wanderung nur in einer Richtung zu den warmen Haltelaschen hin gelenkt werden kann. Die an diesem Rande quer über das Papier entstehende Eintrocknung bildet einen schmalen, fast geraden Streifen, der durch eine Verschiebung des Papieres in die Mitte gestellt und chemisch weiterbehandelt werden kann. So gelingt es, fraktionierte Auflösungen durchzuführen und Fällungsfolgen durch Aufbringen dünner Querstreifen von Fällungsmitteln zu erzeugen, die man zuerst eintrocknen läßt und über die man die feuchte Probenstelle wandern läßt, indem man hinter ihr einige Male kleine Wasser- oder Lösungsmitteltröpfchen aufbringt.

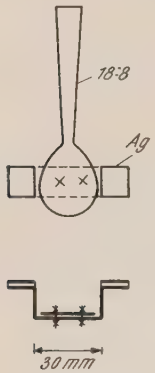


Abb. 1. Papierstreifenträger

So war es gleich zu Beginn der Versuche leicht möglich, Fe(III)-, Ni-, Co-Chloride getrennt nachzuweisen, indem man den Probetropfen am Ende eintrocknen ließ, als Fällungsmittel Diacetyldioxim und α-Nitroso-β-Naphthol in schmalen Streifen mit einem Glasstäbchen mit Abstand auf den Papierstreifen aufbrachte und eintrocknete. Dann wurde der Papierstreifen verschoben, hinter dem Trockenrand angefeuchtet und mit Ammoniaklösung die löslichen Anteile über die Sperren für Ni und Co wandern gelassen, wo sich sofort durch die Bildung der farbigen Niederschläge die Anwesenheit dieser Metalle anzeigt. Das am Anfang verbliebene Eisenhydroxyd wird mit $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung überdeckt und nach dem Trocknen mit etwas Salzsäure befeuchtet, wobei die Blaufärbung das Eisen anzeigt.

Bei diesen und weiteren Versuchen zeigte sich, daß das Papier bei Anwesenheit von Sulfaten beim Ansäuern (auch mit Salzsäure) und Eintrocknen stets durch die Bildung freier Schwefelsäure zersetzt, braun-schwarz und brüchig wird. Auch wurde festgestellt, daß Kupfer in ammoniakalischen Lösungen nur sehr langsam wandert. Diese Schwierigkeiten sollen nun in weiteren Versuchen umgangen und andere Trennungsverfahren erprobt werden.

Zusammenfassung

Es wird auf ein schnelles Ionentrennverfahren auf schmalen Filterpapierstreifen hingewiesen und eine einfache, dafür geeignete Vorrichtung angegeben.

Summary

A rapid procedure for separating ions on small strips of filter paper is indicated and a simple device suitable for the procedure is described.

Résumé

On décrit un procédé rapide de séparation des ions sur bandelettes de papier filtre étroites et l'on donne un mode opératoire simple et approprié.

Literatur

F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. München: Bergmann. 1926.

F. Feigl, Qualitative Analyse mit Tüpfelreaktionen. Leipzig: Akademische Verlagsges. **1931**.

H. Weisz, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 667.

Ph. W. West und *A. K. Mukherji*, Analyt. Chemistry **31**, 947 (1959); Z. analyt. Chem. **173**, 312 (1960).

Aus dem Chemischen Institut der Montanistischen Hochschule Leoben

Beitrag zum Nachweis des Kohlensulfoxyds*

Von

H. Gamsjäger

(Eingegangen am 25. April 1960)

Die Reaktion

$$2\,N_3^- + J_2 \rightarrow 2\,J^- + 3\,N_2$$

verläuft an sich unendlich langsam, wird aber durch anorganische Sulfide, Thiosulfate und Thiocyanate katalysiert[5]. *F. Feigl* gründete darauf einen sehr empfindlichen Nachweis dieser Verbindungen[2]. Kohlendisulfid (CS_2) und organische Verbindungen mit den funktionellen Gruppen $\diagdown C{=}S$ oder $-C{-}SH$ haben dieselbe Wirkung, wenn auch zum Teil andere Zwischenstufen für den Reaktionsablauf angenommen werden müssen[2]. Neuerdings wurde die Jod-Azid-Katalyse zu einer quantitativen Bestimmung von Sulfidspuren herangezogen[4]. Über eine Beschleunigung der Jod-Azid-Reaktion durch Kohlensulfoxyd (COS) wurde anläßlich anderer Untersuchungen über dieses Gas erstmalig von uns berichtet[3,6].

Experimentelles

Es wurde ein Kohlensulfoxyd hergestellt, das frei von anderen gasförmigen Schwefelverbindungen war. Dazu wurde zunächst durch Erhitzen von Harnstoff und Thioharnstoff[7] verunreinigtes Kohlensulfoxyd gewonnen und in eiskalter alkoholischer Kalilauge (1 T. KOH + 9 T. Äthanol abs.) absorbiert. Das auskristallisierende Kaliumäthylmonothiocarbonat (C_2H_5O COSK) wurde abgesaugt und viermal aus absolutem Äthanol umkristallisiert. Das erhaltene Produkt war rein weiß und enthielt weder Xanthogenat noch Sulfid, wie durch qualitative und quantitative Analyse festgestellt werden konnte. Durch Zersetzen des Kaliumäthylmonothiocarbonates mit verd. Salzsäure läßt sich Kohlensulfoxyd wieder freisetzen.

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

Kaliumäthylmonothiocarbonat wurde mit dest. Wasser gelöst und auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, entsprechende Anteile davon wurden in einen Zersetzungskolben einpipettiert. Als Vorlage diente eine Waschflasche mit 33%iger Natronlauge, um etwa durch Hydrolyse entstandenen Schwefelwasserstoff auszuschalten, sowie eine kleine Waschflasche (zirka 1 ml ausnutzbares Volumen) mit Jod-Azid-Lösung (3 g NaN_3 gelöst in 100 ml 0,1-n Jodlösung). Durch schwaches Saugen mit einer Wasserstrahlpumpe wurde das nach Zutropfen von Salzsäure gebildete Kohlensulfoxyd durch die Vorlagen gesaugt. Das Auftreten feiner Gasbläschen, wohl zu unterscheiden von den großen Blasen des durchströmenden Gases, wurde beobachtet. Es erwies sich dabei als zweckmäßig, eine Mikroskopierlampe mit Mattglasscheibe sowie eine Lupe zu verwenden.

Tabelle 1. Empfindlichkeit der Jod-Azid-Reaktion beim direkten Nachweis des Kohlensulfoxyds

ml Monothiocarbonatlösung angewendet	ml COS (20°, 1 At) berechnet	Bläschenbildung
20	0,2	stark
10	0,1	deutlich
5	0,05	schwächer
2	0,02	schwach
1	0,01	unsicher

Die verwendete Monothiocarbonatlösung enthielt 0,06 mg $C_2H_5O \cdot COSK$/ml.

Die Nachweisgrenze für Kohlensulfoxyd liegt bei der beschriebenen Anordnung zwischen 25 und 50 μg.

Tabelle 2. Empfindlichkeit der Jod-Azid-Reaktion nach Anreicherung des Kohlensulfoxyds als Kaliumäthylmonothiocarbonat

ml Monothiocarbonatlösung angewendet	ml COS (20°, 1 At) berechnet	Bläschenbildung
20	0,2	sehr stark
10	0,1	stark
5	0,05	stark
2	0,02	schwächer
1	0,01	deutlich
0,5	0,005	schwach
0,2	0,002	unsicher

Die verwendete Monothiocarbonatlösung enthielt 0,06 mg $C_2H_5O \cdot COSK$/ml.

Eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit erhält man, wenn das Kohlensulfoxyd durch Absorption in 5%iger alkoholischer Kalilauge gesammelt wird. Vor Zugabe von Jod-Azid-Reagens muß die Lösung allerdings mit verd. Essigsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert werden.

Nach der Anreicherung liegt die Nachweisgrenze bei 5 bis 10 μg Kohlensulfoxyd.

Durch eine verbesserte Mikrotechnik könnte der Nachweis wohl noch etwas empfindlicher gestaltet werden. Der Vollständigkeit halber wurde das reine Kaliumäthylmonothiocarbonat in wäßrigem Medium mit Jod-Azid-Lösung geprüft.

Erfassungsgrenze: 0,05 μg Kaliumäthylmonothiocarbonat.

Grenzkonzentration: 1 : 1000000.

Liegt Kohlensulfoxyd neben sehr viel Kohlendioxyd vor, so ist eine Anreicherung über saure Palladium(II)-chloridlösung[1] notwendig. Kohlendioxyd reagiert nicht mit diesem Reagens, während Kohlensulfoxyd in Kohlendioxyd und Palladium(II)-sulfid übergeht. Letzteres katalysiert als Sulfid ebenfalls die Jod-Azid-Reaktion, was durch entsprechende Versuche bestätigt werden konnte. Nach dieser Arbeitsweise wurde z. B. in Kohlendioxyd mit über 99,6% CO_2, hergestellt durch Brennen von pyrithaltigem Magnesit, Kohlensulfoxyd nachgewiesen.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß Kohlensulfoxyd die Jod-Azid-Reaktion beschleunigt. Diese Tatsache kann zum Nachweis des Gases herangezogen werden. Beim Vorliegen kleiner Mengen führt man eine Anreicherung über Kaliumäthylmonothiocarbonat bzw. Palladium(II)-sulfid durch. Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff geben die gleiche Reaktion und müssen daher entfernt werden bzw. sicher abwesend sein.

Summary

It was shown that carbon sulfoxide hastens the iodine-azide reaction. This fact can be used for the detection of the gas. If small amounts are involved, an accumulation is made via potassium ethyl monothiocarbonate or palladium(II) sulfide. Hydrogen sulfide and carbon disulfide give the same reaction and accordingly must be removed or their absence must be assured.

Résumé

On a montré que l'oxysulfure de carbone accélère la réaction iode-azoture. Ce fait peut être utilisé pour la recherche du gaz. Dans le cas de petites quantités, on procède à un enrichissement sur éthylthiocarbonate de potassium

ou sulfure de palladium-II. L'hydrogène sulfuré et le sulfure de carbone donnent la même réaction et doivent être éliminés ou l'on doit s'assurer de leur absence.

Literatur

[1] *L. Dede*, Chem.-Ztg. **38**, 1073 (1914).
[2] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests, 3. engl. Aufl. Amsterdam: Elsevier. 1946. S. 213, 227, 240, 353, 417.
[3] *H. Gamsjäger*, Österr. Chem.-Ztg. **60**, 243 (1959).
[4] *E. Hoffmann*, Z. analyt. Chem. **166**, 168 (1959).
[5] *F. Raschig*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 2088 (1915).
[6] *E. Schwarz-Bergkampf* und *H. Gamsjäger*, Gaswärme 8, 230 (1959).
[7] *W. Seibert*, Angew. Chem. **71**, 194 (1959).

Aus dem Hauptlaboratorium der Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, Linz/Donau

Die oxydimetrische Bestimmung kleiner Mengen Nitrat in Natriumnitrit*

Von

W. Leithe

(Eingangen am 25. April 1960)

Vor mehreren Jahren wurde im Rahmen einiger Arbeiten zur oxydimetrischen Nitratbestimmung ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Nitrat in Nitrit beschrieben[1], wonach das Nitrit in sehr verd. Lösung mit Harnstoff zerstört und das übrig gebliebene Nitrat oxydimetrisch mit 0,004-n $FeSO_4$-Lösung bzw. 0,002-n $K_2Cr_2O_7$-Lösung titriert wird. Das Verfahren hatte in der damaligen Form den Nachteil, daß man mit Nitratmengen von 0,3% im Natriumnitrit als Blindwert rechnen mußte und außerdem die Titration mit derart verd. Maßlösungen recht heikel war.

Neuerdings konnte im hiesigen Laboratorium durch Anwendung von Amidosulfonsäure anstelle von Harnstoff und verschiedene weitere Verbesserungen eine wesentlich vereinfachte Arbeitsweise gefunden werden, bei der die Erfassungsgrenze von Nitrat in Nitrit auf 0,05% herabgesetzt werden konnte. Zur Titration des Nitrates können nunmehr 0,01-n Lösungen verwendet werden, deren ungemein scharfer Farbumschlag die Durchführung der Bestimmung auch durch ungeübte Laborkräfte ermöglicht.

Grundlage des Verfahrens

Das zu beschreibende Verfahren hat zur Voraussetzung, daß das die Hauptmenge des Probenmaterials bildende Natriumnitrit mit Amidosulfonsäure gemäß der Gleichung

$$NaNO_2 + NH_2 \cdot SO_3H = NaHSO_4 + N_2 + H_2O$$

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

vollständig beseitigt wird, ohne daß Nitrat neu gebildet oder vorhandenes Nitrat ebenfalls zerstört wird. Außerdem sollte diese Umsetzung in nicht zu verd. Lösung erfolgen, um die übrig gebliebene Nitratlauge bei möglichst hoher Konzentration scharf titrieren zu können.

Zur einheitlichen Durchführung der oben genannten Reaktion erwies es sich als zweckmäßig, die Amidosulfonsäure als eisgekühlte 15%ige Lösung etwa in zweieinhalbfachem Überschuß vorzulegen und die Nitritlösung tropfenweise unter dauerndem starkem Rühren und fortgesetzter Eiskühlung zuzusetzen. 1 g reinstes, dreimal aus Wasser umkristallisiertes Natriumnitrit, in 50 ml Wasser gelöst, zeigte auf diese Weise nur einen Nitratgehalt von 0,05%, wobei nicht feststeht, ob diese an sich belanglose Menge in dem Nitrit vorhanden war oder sich erst bei der Umsetzung gebildet hat.

Eine weitere Erhöhung der Nitritkonzentration ist nicht mehr zulässig; ein Versuch mit 2 g des Nitrites in 50 ml Lösung, in die entsprechend konz. Amidosulfonsäurelösung eingetropft, ergab einen scheinbaren Gehalt von 0,4% Nitrat, der in dem Nitrit sicher nicht vorhanden war.

Die Nitratbestimmung in der von Nitrit befreiten Lösung wurde nun unter Verwertung der seinerzeit bei der Ausarbeitung der oxydimetrischen Nitratbestimmung im Halbmikromaßstab gesammelten Erfahrungen[1] durchgeführt.

Die bereits von *Pélouze* (1846) in die Analyse eingeführte Umsetzung

$$NO_3^- + 3\,Fe^{2+} + 4\,H^+ = NO + 3\,Fe^{3+} + 2\,H_2O$$

hat in der von uns gefundenen Modifikation in stark schwefelsaurer (zirka 8-m) Lösung bei Gegenwart von 2 g Kochsalz durch 2 Minuten langes Kochen im offenen Rundkölbchen zu erfolgen[2]. Die gestellte 0,02-n $FeSO_4$-Lösung enthält bereits die notwendige Menge Schwefelsäure. Anschließend wird der Überschuß von Fe^{2+}-Ion sofort mit 0,01-n $K_2Cr_2O_7$-Lösung nach Zusatz von Ferroin als Redoxindikator zurücktitriert. Aus der Differenz gegenüber dem Verbrauch an $K_2Cr_2O_7$-Lösung im Blindwert wird der Nitratgehalt berechnet. Der Farbumschlag bzw. Äquivalenzpunkt ist auf 1 Tropfen Bichromatlösung scharf zu beobachten.

Testreihe

Das oben genannte, aus Wasser dreimal umkristallisierte Natriumnitrit wurde als solches sowie nach Zusatz von 0,1 bis 1% Natriumnitrat analysiert. Folgende Nitratgehalte wurden gefunden:

Testmischung:	reines Nitrit + 0,10%	0,20%	0,50%	1,00% Nitrat
Gefunden:	0,05%	0,14%	0,17%	0,51% 0,98% „

Es ergibt sich somit, daß die Analysenfehler bei geringen Nitratgehalten erst in den Hundertstelprozenten (abs.) auftreten.

Durchführung der Analyse

Analyse von festem Natriumnitrit:

5 g festes Natriumnitrit (auf $\pm$ 0,01 g genau gewogen) werden im 250-ml-Meßkolben in Wasser gelöst und aufgefüllt.

50 ml der Lösung (= 1 g Probe) werden in einen Tropftrichter pipettiert. Man legt in einem 100-ml-Meßkolben 25 ml einer 150 g/l enthaltenden wäßrigen Amidosulfonsäurelösung vor, stellt den Kolben über einen wirksamen Magnetrührer in eine mit Eisstücken gefüllte Wanne und läßt unter fortlaufendem gutem Rühren und Kühlen die Nitritlösung zur Amidosulfonsäurelösung in einem Tempo von 1 bis 2 Tropfen in der Sekunde zutropfen (Dauer etwa 10 Minuten). Es darf weder an der Farbe noch am Geruch eine Entwicklung von Stickoxyden neben Stickstoff als normalem Reaktionsprodukt zu erkennen sein. Nach Beendigung der Reaktion läßt man noch 5 Minuten bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Umschütteln stehen und füllt mit dest. Wasser zur Marke auf.

In Ermanglung eines Magnetrührers und Tropftrichters kann die Nitritlösung bei entsprechender Vorsicht auch unmittelbar aus der 50-ml-Pipette in die eisgekühlte Amidosulfonsäurelösung unter ständigem Schütteln von Hand zugetropft werden, wobei aber das vorgeschriebene Tempo niemals überschritten werden darf.

Zur Durchführung der Nitratbestimmung werden in einen 100-ml-Eng-Kurzhals-Rundkolben aus Jenaer Glas 2 g ($\pm$ 0,1 g) Kochsalz geschüttet und 10 ml obiger, von Nitrit befreiter Lösung hinzupipettiert. Man bringt das Kochsalz durch Umschwenken in Lösung, setzt zwei kleine Tonscherben (zirka 3 mm Durchmesser) zu und pipettiert hierauf ohne zu schütteln genau 10 ml der unten beschriebenen, schwefelsauren, 0,02-n $FeSO_4$-Lösung zu. Man mischt durch mehrmaliges Umschwenken (die Lösung wird gelb), erhitzt *sofort* über der mittleren Flamme eines Bunsenbrenners am Drahtnetz ohne Asbesteinlage zum kräftigen Sieden und läßt 3 Minuten kochen. Es tritt hierbei durch Abdestillieren von Salzsäure ein Gewichtsverlust von 5 bis 6 g ein, wie gelegentlich an einer sonst nicht auswertbaren Probe festgestellt werden kann.

Hierauf nimmt man sofort von der Flamme, kühlt durch Eintauchen in kaltes Wasser auf Handtemperatur ab, setzt 5 Tropfen einer 0,0025-m Ferroinlösung (die käufliche, 0,025-m Lösung zehnfach verdünnt) zu und titriert sofort mit 0,01-n $K_2Cr_2O_7$-Lösung aus einer 25-ml-Bürette, die Hundertstelmilliliter noch gut zu schätzen gestattet. Der Farbumschlag von Orange auf Blaßblaugrün ist innerhalb 1 Tropfen scharf zu sehen. Die letzten Tropfen — kenntlich an der verringerten Gelbfärbung — werden langsam zugesetzt. Falls übertitriert wurde, kann mit einzelnen Tropfen der 0,02-n $FeSO_4$-Lösung zurückgenommen werden.

Auf genau die gleiche Weise wird mit 10 ml dest. Wasser der Blindwert der 10 ml $FeSO_4$-Lösung bestimmt, wobei Reihenfolge und Menge der Zusätze, Kochdauer, Titriergeschwindigkeit usw. möglichst gleichzuhalten sind. Wegen des beträchtlichen Temperaturkoeffizienten der stark schwefelsaueren $FeSO_4$-Lösung ist es wichtig, sie bei Blindwert- und Probentitration bei innerhalb 1° übereinstimmender Temperatur zu pipettieren.

Herstellung der 0,02-n $FeSO_4$-Lösung:

5,6 g reinstes $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ werden in etwa 100 ml mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst, mit 1500 g 96%iger reinster nitratfreier Schwefelsäure unter Kühlen versetzt und mit Wasser unter weiterem Kühlen zum Liter aufgefüllt. Der Titer der Lösung bleibt während eines Arbeitstages unverändert.

Berechnung

1 ml 0,01-n Bichromatlösung (Differenz Blindwert minus Probentitration) entspricht 0,2834 mg $NaNO_3$ bzw. im obigen Mengen- und Verdünnungsverhältnis 0,283% $NaNO_3$.

Die angesetzte Menge $FeSO_4$ genügt für Nitratgehalte bis zu 3,8 mg bzw. 3,8% $NaNO_3$ im Nitrit.

Da etwa ein Drittel des zugesetzten Eisen(II)-ions als Überschuß übrig bleiben soll, werden im Falle des Vorliegens größerer Nitratmengen statt 10 ml der vom Nitrit befreiten Lösung entsprechend weniger genommen und mit dest. Wasser auf 10 ml ergänzt bzw. sind entsprechend stärkere Maßlösungen (s. auch [1]) anzuwenden.

Zusammenfassung

Es wird ein rasch und einfach durchzuführendes Titrationsverfahren zur direkten Bestimmung kleiner Mengen Natriumnitrat in festem Natriumnitrit beschrieben. Nitratgehalte von 0,05% im Nitrit sind bereits erfaßbar.

Summary

A rapid and simple titration method is given for the direct determination of small quantities of sodium nitrate in solid sodium nitrite. It is possible to deal with nitrate contents of 0.05% in nitrite.

Résumé

On décrit un procédé de titrage d'exécution simple et rapide pour le dosage direct de petites quantités de nitrate de sodium dans du nitrite de sodium solide. Les teneurs en nitrate sont accessibles dans le nitrite à partir de 0,05%.

Literatur

[1] *W. Leithe*, Mikrochem. **33**, 310 (1947).
[2] *W. Leithe*, Mikrochem. **33**, 149 (1947); Analyt. Chemistry **20**, 1082 (1948).

Chemisches Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt, Wien

Über die Uranylverbindungen des Natrium-cyklohexyldithiocarbaminats*

Von

Wilhelm Prodinger

(Eingegangen am 26. April 1960)

R. A. Zingaro[1] hat aus Na-diäthylcarbaminat und Uranylsulfat in Gegenwart von überschüssigem Kaliumnitrat ein rotes Komplexsalz erhalten, das auf Grund der analytischen Befunde und der optischen Daten als Doppelsalz $UO_2X_2 \cdot K_2UO_2X_4$ aufzufassen ist (X = Diäthyldithiocarbaminatrest).

Gelegentlich der Untersuchung eines *mono*-substituierten Dithiocarbaminats, des Na-cyklohexyl-dithiocarbaminats (R 10)**, konnte festgestellt werden, daß in diesem Falle ein analog zusammengesetzes Doppelsalz entsteht, worüber im folgenden berichtet wird.

Eine schwach saure ($p_H \sim 6$) Uranylsalzlösung reagiert auf Zusatz einer gesättigten wäßrigen Lösung von R 10 unter Gelbbraunfärbung. Fügt man dieser Lösung Kaliumnitrat oder -chlorid bis zur Sättigung zu, so entsteht ein rostbrauner Niederschlag, der nach dem Trocknen i. V. über konz. Schwefelsäure die Zusammensetzung $KUO_2(S_2HCNC_6H_{11})_3 \cdot 3\,H_2O$ besitzt.

Dieses Salz ist in reinem Wasser mit gelber Farbe relativ leicht löslich, schwer löslich in verd., Kaliumchlorid oder -nitrat enthaltender, R 10-Lösung.

Nach bisherigen Untersuchungen erhält man auch mit Na^+-, NH_4^+-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}-Ionen ebenfalls schwerlösliche Niederschläge, von denen vorläufig nur das Ca-Salz genauer untersucht wurde.

---

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

** Für die Überlassung des Präparates bin ich der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt (Main), zu Dank verpflichtet.

Experimentelles

1. UO_2-dithiocarbaminatkomplex

Wie schon erwähnt, färbt sich eine verd., schwach saure Uranylsalzlösung beim Zufügen einer gesättigten wäßrigen R 10-Lösung gelbbraun; die Reaktion findet nur in schwach saurer oder höchstens neutraler Lösung (p_H 6,6 bis 7,2) statt. Fügt man zu der gelbbraunen Lösung Alkalilauge bis zum p_H-Wert 8 bis 9, so tritt momentan Entfärbung ein. Im stärker sauren Gebiet, $p_H = 5{,}6$, wird die Reaktion durch die Ausscheidung der Cyklohexyldithiocarbaminsäure (weißer Niederschlag) gestört.

Obwohl die Erfassungsgrenze der Reaktion 0,1 mg U/5 ml ist, läßt sie sich zur (spektral-)photometrischen Bestimmung des Urans nicht verwenden, da die gemessenen Extinktionen schlecht reproduzierbar sind.

Die gelbbraune Lösung weist bei $p_H = 6{,}6$ ein deutliches Absorptionsmaximum bei 392 bis 394 nm auf.

2. K-Doppelsalz

Zur Darstellung größerer Mengen des Doppelsalzes wurde eine Lösung von 0,2 g $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ in 100 ml Wasser unter Turbinieren in der Kälte mit 100 ml gesättigter R 10-Lösung, die 0,2 g KNO_3 enthielt, versetzt. Es entstand sofort ein brauner Niederschlag, der jedoch in der Flüssigkeit suspendiert blieb; erst nach Zusatz weiterer 2,5 g KNO_3 schied sich der Komplex in braunen Flocken ab. Unter weiterem Rühren wurden noch einige ml R 10-Lösung zugefügt und dann das Gemisch einige Zeit sich selbst überlassen. Die über dem Niederschlag stehende farblose Flüssigkeit wurde durch einen Glasfiltertiegel dekantiert und anschließend der Niederschlag mit dem klaren Filtrat in den Tiegel gebracht.

Der möglichst trocken gesaugte Niederschlag wurde mit wenigen ml verd., KNO_3-haltiger R 10-Lösung kurz gewaschen, scharf abgesaugt und i. V. über konz. Schwefelsäure bis zur Erreichung der Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse des erhaltenen Produktes

50,0 mg wurden in einer bedeckten Quarzschale vorsichtig mit konz. Salpetersäure versetzt, nach Aufhören der Entwicklung nitroser Dämpfe auf dem Wasserbad fast zur Trockene abgeraucht und das Abrauchen noch mehrmals wiederholt. Der schließlich erhaltene Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und in dieser Lösung das Uran mit Oxinacetat nach *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*[2] bestimmt.

Gefunden: 39,5 mg $UO_2(Ox)_2 \cdot (OxH)$ entspr. 26,73% U,
Ber. f. $KUO_2(S_2HCNC_6H_{11})_3 \cdot 3\,H_2O$ ..... 26,87% U.

Das erhaltene Doppelsalz ist in reinem Wasser mit gelber Farbe nicht unerheblich löslich, in verd. KNO_3-haltiger Reagenslösung schwerlöslich. Von 4-n NaOH wird es unter Entfärbung klar gelöst.

3. Ca-Doppelsalz

Dieses Salz wurde durch Fällung einer fast siedenden Lösung von R 10, die $CaCl_2$ enthielt, mit einer heißen Lösung von Uranylnitrat unter Turbinieren hergestellt. Nach dem Absetzen des rotbraunen Niederschlages wurde, wie beim K-Salz beschrieben, filtriert. Das Filtrat hatte ein p_H von 7,5. Beim Trocknen des Produktes i. V. über konz. Schwefelsäure erhält man ein äußerst hygroskopisches Salz, das praktisch nicht zur Gewichtskonstanz zu trocknen ist.

Um ein definiertes Produkt zu erhalten, wurde versucht, durch Stehen über zerfließendem $CaCl_2$ Gewichtskonstanz zu erreichen. Dies gelang auch und das dabei erhaltene Produkt wurde analysiert. Da auch das Ca-Doppelsalz nicht mit reinem Wasser gewaschen werden konnte, war zu erwarten, daß die analytisch gefundenen U- und Ca-Werte nicht einem stöchiometrischen Verhältnis entsprechen, doch waren zumindest Hinweise auf die Konstitution zu erhoffen.

Analyse des Ca-Doppelsalzes

0,6030 g des über $CaCl_2$ zur Gewichtskonstanz gebrachten Produktes wurden anteilsweise mit insgesamt 25 ml konz. HNO_3 in einer bedeckten Quarzschale behandelt. Nach Beendigung der stürmischen Hauptreaktion wurde auf dem Wasserbad zur Trockene verdampft. Der hierbei erhaltene Rückstand wurde neuerlich mit 10 ml konz. HNO_3 abgeraucht und der Abrauchrückstand mit heißem Wasser aufgenommen. Nunmehr wurde vom $CaSO_4$ abfiltriert und im Filtrat das Uran mit Oxinacetat gefällt. Das Filtrat von der Uranfällung wurde in der Quarzschale zur Trockene eingedampft und zur Zerstörung des Oxinüberschusses mit HNO_3 behandelt und mit Schwefelsäure abgeraucht. Jetzt wurde das Filter mit dem anfänglich abfiltrierten $CaSO_4$ in der Schale verascht, nochmals mit Schwefelsäure abgeraucht und das $CaSO_4$ zur Gewichtskonstanz geglüht.

Gefunden: U ... 28,1%; Ca ... 4,09%.

Es wurde nun versucht, das Salz (in Analogie zum K-Salz) in NaOH zu lösen und aus dieser Lösung durch Ansäuern in reiner Form abzuscheiden. Dabei zeigte sich, daß das Ca-Salz in Lauge nicht löslich ist, sondern beim Erwärmen mit überschüssiger NaOH zersetzt wird.

0,6480 g wurden mit 20 ml 4-n NaOH und 10 ml H_2O im bedeckten Becherglas zum schwachen Sieden erhitzt, wobei vorübergehend eine grünliche Mißfarbe auftrat. Nach Zusatz von zirka 25 ml H_2O wurde

nun so lange gekocht, bis der Niederschlag eine einheitliche (schwefel-) gelbe Färbung aufwies. Nach Absetzen des Niederschlages wurde durch einen Filtertiegel filtriert, mit warmem Wasser kurz gewaschen und bei 105° C getrocknet. Dieses Salz ist nicht mehr hygroskopisch. Man erhielt aus 0,6480 g des rotbraunen Salzes 0,3464 g des gelben Umwandlungsproduktes, das heißt *53,46%*.

Aus dem Filtrat der Laugekochung schieden sich nach einiger Zeit noch einige grünschwarz gefärbte Flocken aus, in denen qualitativ U und Ca nachgewiesen werden konnte.

Beim Kochen mit Lauge bleibt praktisch das ganze im rotbraunen Produkt enthaltene U und Ca im gelben Endprodukt erhalten, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Eingewogen: 0,6480 g (28,1% U; 4,09% Ca) = 0,1821 g U; 0,0265 g Ca.
Erhalten: 0,3464 g (51,28% U; 7,47% Ca) = 0,1777 g U; 0,0259 g Ca.

Der Verlust von 2,4% U und 2,3% Ca, das sind 4,4 mg U und 0,6 mg Ca ist in den oben erwähnten, nicht näher untersuchten Flocken zu suchen.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß das Reagens auch mit Cu^{2+}-Ionen im p_H-Bereich 4,4 bis 7 einen grünen Niederschlag gibt; Erfassungsgrenze: 0,1 mg Cu/3 ml.

Ni^{2+}-Ion gibt im p_H-Bereich 5 bis 6 ein mattgrünes Salz, Erfassungsgrenze: 0,02 mg Ni/10 ml.

Co^{2+}-Ion reagiert innerhalb p_H 3,4 bis 10 unter Bildung eines grünen Salzes; Erfassungsgrenze: 0,02 mg Co/10 ml.

Zn^{2+}- und Sb^{3+}-Ionen reagieren nur im Bereich von 4 bis 8,4 bzw. 5,0 bis 9,6.

Über die Dithiocarbaminate dieser Metalle soll später im Zusammenhang berichtet werden.

Der Firma Degussa, Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler, danke ich verbindlich für die Genehmigung zur Veröffentlichung vorliegender Arbeit.

Zusammenfassung

Na-cyklohexyldithiocarbaminat reagiert im p_H-Bereich 6,6 bis 7,2 mit Uranylsalzen unter Bildung eines in Wasser mit gelber Farbe löslichen Komplexes, der bei p_H 6,6 ein Absorptionsmaximum bei 392 bis 394 nm besitzt. Die wäßrige Lösung wird durch Zusatz von Alkalilauge bis zum p_H 8 bis 9 momentan entfärbt.

Es wird ein Kaliumdoppelsalz $KUO_2(S_2HCNC_6H_{11})_3 \cdot 3\,H_2O$ beschrieben; ferner wird über die Umwandlung des Calciumdoppelsalzes beim Kochen mit NaOH berichtet.

Summary

Sodium cyclohexyldithiocarbamate reacts, in the p_H range 6.6 to 7.2, with uranium salts to yield a complex which gives a yellow aqueous solution. The absorption maximum is at 392–394 nm at p_H 6.6. The aqueous solution loses its color immediately when caustic alkali is added to raise the p_H to 8 or 9.

A potassium double salt, $KUO_2(S_2HCNC_6H_{11})_3 \cdot 3\,H_2O$ is described. A report is also given of the transformation of the calcium double salt on boiling with NaOH.

Résumé

Le dithiocarbamate de cyclohexylsodium réagit dans le domaine de p_H 6,6 à 7,2 sur les sels d'uranyle avec formation d'un complexe coloré en jaune, soluble dans l'eau, qui possède à p_H 6,6 un maximum d'absorption pour 392—394 nm. Par addition de lessive alcaline jusqu'à p_H 8 à 9 on décolore momentanément la solution aqueuse.

On décrit un sel double de potassium $KUO_2(S_2HCNC_6H_{11})_3 \cdot 3\,H_2O$; on rend compte, de plus, de la transposition du sel double de calcium par chauffage avec la soude.

Literatur

[1] *R. A. Zingaro*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3568 (1956).

[2] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mh. Chem. **53/54**, Wegscheider-Festschrift, 596 (1926).

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Bergakademie Freiberg (Sachsen)

Die Verwendung des Ringofens in der Spurenanalyse*

Von

Gerhard Ackermann

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. April 1960)

Für die Anreicherung von Spurenelementen aus einem Grundmaterial haben sich in den letzten Jahren neben den Ionenaustauschharzen die Extraktionsverfahren besonders bewährt. Ist es doch durch Auswahl geeigneter Versuchsbedingungen möglich, diesen Arbeitsmethoden eine hohe Spezifität zu verleihen. Sie sind aber andererseits recht wenig geeignet, wenn es gilt, in einem Arbeitsgang gleichzeitig möglichst viele Nebenbestandteile zu erfassen.

Für die Untersuchung von Alkali- und Erdalkalisalzen haben wir ein Verfahren benutzt, auf das hier hingewiesen werden soll.

Wir gingen von der Tatsache aus, daß man eine große Anzahl von Elementen auf Grund der Schwerlöslichkeit ihrer Hydroxyde bzw. Sulfide leicht aus einer Lösung abscheiden kann. Die Löslichkeit liegt nach Literaturangaben[1] für die meisten dieser Niederschläge unter 10^{-5} Mol/l, so daß auch noch die in der Spurenanalyse interessierenden Konzentrationsbereiche erfaßt werden können.

Die Abtrennung und Anreicherung der Fällungen bereitet keine Schwierigkeiten, wenn man die Lösung durch ein Papierfilter mit ganz kleiner Filterfläche saugt. Die Verwendung von Kollektoren ist hierbei nicht erforderlich, da nach Untersuchungen von *Mahr* und *Klamberg*[2] die geringen Mengen an fester Substanz, die zunächst als Kolloid in Lösung vorliegen, am Papierfilz entladen und dann quantitativ zurückgehalten werden.

Natürlich ist bei diesem Verfahren zu bedenken, daß die Löslichkeit der Niederschläge durch die Wirkung der in hohem Überschuß vor-

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

handenen Salzmenge erhöht wird. Wie aber auch aus eigenen Versuchen hervorgeht, wirkt sich dieser Einfluß im vorliegenden Fall noch nicht aus.

Die Untersuchung der so isolierten, sehr geringen Niederschlagsmengen erfolgt dann sehr zweckmäßig mit Hilfe des Ringofens, wobei der von *Weisz*[3] empfohlene Trennungsgang noch einen sicheren Nachweis der in μg-Mengen vorliegenden Bestandteile ermöglicht.

Geräte

Das für unsere Versuche benutzte kleine Filtriergerät besteht, wie Abb. 1 zeigt, aus zwei starkwandigen Kapillaren mit plangeschliffenen Flanschen, zwischen denen zwei übereinanderliegende kleine Rundfilter gehalten werden. Ein Zerreißen des Papiers wird durch ein untergelegtes

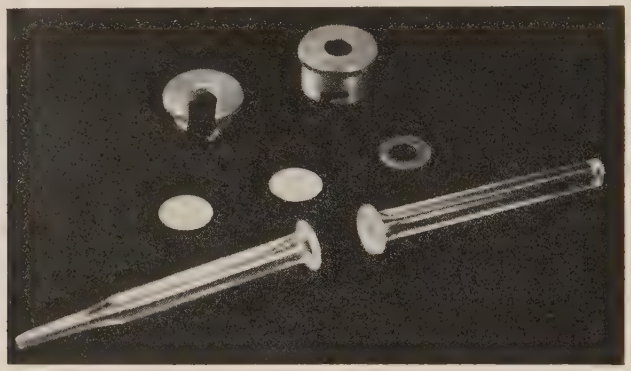


Abb. 1. Filtereinrichtung. Phot. H. B. S. Bergakademie Freiberg

Stückchen Filtergaze verhindert. Das Ganze wird durch Gummiringe abgedichtet und mit einem Aluminiumverschluß zusammengehalten. Als Filterpapier eignen sich mittelharte Sorten von nicht zu geringem Flächengewicht [z. B. WF 11 der Spezialpapierfabrik Niederschlag (Erzgebirge)].

Zum Absaugen des Niederschlages kann jede beliebige Saugvorrichtung benutzt werden, die sich für die Filterstäbchenmethode nach *Emich* eignet.

Für die Trennung des angereicherten Niederschlages auf dem Ringofen ist es wichtig, daß ein guter Kontakt zwischen dem aufgelegten Papierscheibchen und dem Ringofenfilter besteht. Diese Forderung ist — besonders bei stärkeren Papiersorten — nicht immer erfüllt. Beschwert man aber das aufgelegte Filter mit einem doppelwandigen Glasring, der zur Erhöhung des Gewichts mit einer Metalleinlage versehen ist (Abb. 2), dann lassen sich stets einwandfreie Ringe erzeugen.

Ausführung

Da die Kapazität des Filters infolge der kleinen Filterfläche sehr gering ist, können nur ganz geringe Niederschlagsmengen damit abgetrennt werden. Um ein Verstopfen durch feste, in der Ausgangslösung enthaltene Verunreinigungen zu vermeiden, muß die Probelösung zunächst ohne Reagenzienzusatz filtriert werden.

Um eine möglichst gute Abtrennung der festen Anteile zu erreichen, empfiehlt sich schon an dieser Stelle die Verwendung der angegebenen Filtereinrichtung.

In das erhaltene Filtrat wird zunächst Ammoniakgas eingeleitet, bis die Lösung deutlich alkalisch reagiert. Anschließend fällt man mit Schwefelwasserstoffgas bis die Flüssigkeit danach riecht. Zur Vermeidung von Verunreinigungen der Lösung verwendet man zweckmäßig zu dessen Darstellung entweder Zinksulfid oder aber Schwefel-Paraffin-Stäbchen[4].

Sodann werden die kleinen Filterscheibchen aus der Vorrichtung auf eine Glasfritte G 4 übertragen und dort mit verd., vorfiltrierter Ammoniumsulfidlösung gewaschen. Die Lösung wird dabei laufend scharf abgesaugt.

Anschließend erfolgt die Trennung des Niederschlages und Nachweis der Bestandteile mit Hilfe der Ringofenmethode.

Abb. 2. Glasring zum Andrücken der Mikrofilter. Phot. H. B. S. Bergakademie Freiberg

Ergebnisse

Wie man aus den Untersuchungen von *Mahr* und *Klamberg*[2] ableiten kann, werden die Grenzen bei diesem Verfahren in erster Linie durch die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion bestimmt, da die Metalle bis zu der durch das Löslichkeitsprodukt bestimmten Grenze aus der Lösung entfernt werden.

Zur Prüfung unserer Methode haben wir die Erfassungsgrenze für die Reaktion auf Eisen (als Berlinerblau) und Kupfer [als Di-(rubeanato)-Kupfer(II)] zunächst beim direkten Auftragen der Lösungen auf das Ringofenfilter und dann unter Einschaltung der Fällung und Filtration ermittelt. Für die letzteren Versuche lösten wir das Eisen- und das Kupfer-Salz sowohl in reinem Wasser, wie auch in 1-n Kaliumchlorid- bzw. 1-n Calciumacetatlösung auf. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus der Aufstellung ist zu erkennen, daß es erwartungsgemäß gelingt, den Niederschlag weitgehend abzutrennen und mit Hilfe der angewandten

Methoden zu erkennen. Die dabei erzielten Werte für die Empfindlichkeit zeigen, daß die angegebene Methode sich für gewisse Probleme der Spurenanalyse eignet.

Tabelle 1

		Cu^{2+}	Fe^{3+}
Ringofen (direkt aufgetragen)			
Erfassungsgrenze	µg	0,05	0,03
Wasser 100 ml			
Erfassungsgrenze	µg	0,1	0,1
Grenzkonzentration	ppm	10^{-3}	10^{-3}
Wasser 250 ml			
Erfassungsgrenze	µg	0,1	$> 0{,}1$
Grenzkonzentration	ppm	10^{-3}	$> 10^{-3}$
n-Kaliumchlorid 100 ml			
Erfassungsgrenze	µg	0,1	0,1
Grenzkonzentration	ppm	10^{-3}	10^{-3}
n-Calciumacetat			
Erfassungsgrenze	µg	0,1	0,1
Grenzkonzentration	ppm	10^{-3}	10^{-3}

So war es uns z. B. möglich zu zeigen, daß die bekannte Autoxydation der Alkalijodide durch Schwermetallspuren verursacht wird.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß es möglich ist, Spurenbestandteile aus Alkali- oder Erdalkalisalzlösungen durch Fällung als Hydroxyde bzw. Sulfide mit Hilfe einer geeigneten Filtrationsvorrichtung abzutrennen und die Zusammensetzung der isolierten Niederschläge mit Hilfe der Ringofenmethode zu untersuchen.

Summary

The possibility was shown of separating trace components by precipitation as hydroxides or sulfides from alkali or alkaline earth salt solutions with the aid of suitable filtering devices. The composition of the isolated precipitates can then be studied with the aid of the ring oven method.

Résumé

On montre qu'il est possible de séparer les constituants des traces chez des solutions de sels alcalins ou alcalino-terreux par précipitation en hydroxyde ou en sulfure, à l'aide d'un dispositif de filtration convenable, puis d'étudier la composition de précipités isolés à l'aide de la méthode du four annulaire.

Literatur

[1] *N. J. Blok*, Qualitative Analyse. Berlin: 1958.
[2] *C. Mahr* und *H. Klamberg*, Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 795 (1957).
[3] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 667.
[4] *F. Seel*, Angew. Chem. **68**, 789 (1956).

Aus der chemischen Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. A. G., Basel

Anwendung der Kolbenverbrennung auf die Mikrobestimmung des Phosphors in organischen Substanzen*

Von

A. Dirscherl und **F. Erne**

(Eingegangen am 27. April 1960)

In den letzten beiden Jahren sind mehrere Arbeiten über die Anwendung der Kolbenverbrennung nach *Schöniger*[1] auf die Bestimmung des Phosphors erschienen. Da in unserem Laboratorium Halogene und Schwefel routinemäßig mit bestem Erfolg nach diesem Prinzip analysiert werden, wollten wir uns auch im Falle des Aufschlusses organischer Phosphorverbindungen dieser eleganten Schnellmethode bedienen. Für unsere Untersuchungen stand uns eine relativ reichhaltige Auswahl von Substanzen verschiedenster Konstitution zur Verfügung.

Unter den zahlreichen Möglichkeiten der Endbestimmung des schließlich resultierenden Orthophosphations erschien uns das photometrische Verfahren nach *Ma* und *McKinley*[2] infolge Einfachheit, guter Reproduzierbarkeit und Konstanz der Extinktion über viele Stunden am geeignetsten. Die Methode der beiden Autoren beruht auf der Photometrie des gelben Phosphat-Vanadat-Molybdatkomplexes, der nach Zusatz von Ammoniumvanadat- und Ammoniummolybdatlösungen bestimmter Konzentration zu einer schwefelsauren Phosphatlösung entsteht.

Eine kritische Durchsicht der bisher publizierten Methoden ließ erkennen, daß sie sich, von der Endbestimmung abgesehen, in einigen Punkten unterscheiden, die uns für das Gelingen der Bestimmung wesentlich erscheinen; diese sind

1. der Inhalt des zum Aufschluß verwendeten Kolbens bei annähernd gleichen Einwaagen (Größenordnung 3 bis 10 mg),
2. die Wahl des Absorptionsmittels für die Verbrennungsprodukte und
3. die Dauer der für die neben Orthophosphat entstandenen Poly- und Metaphosphorsäuren notwendigen Hydrolyse zu Orthophosphorsäure.

---

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

Belcher und *Macdonald*[3] verwenden zum Aufschluß einen 250-ml-Kolben und absorbieren in Natriumhypobromitlösung. Nach Neutralisation mit Salzsäure wird das überschüssige Brom weggekocht und nach Versetzen der Lösung mit Zitronensäure und, bei gleichzeitig anwesendem Fluor, auch mit Borsäure wird mit Chinolinmolybdatlösung gefällt. Der Niederschlag wird nach Auswaschen acidimetrisch bestimmt.

Die Autoren erhielten bei Verwendung einer sauren Absorptionslösung (0,2-n Salzsäure + Kaliumchlorat) im Falle der Verbrennung von Triphenylphosphin zu niedere Resultate und nehmen an, daß bei Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor die fünfwertige Oxydationsstufe nicht immer erreicht wird. Mit der alkalischen Hypobromitlösung wurden richtige Werte erhalten mit Ausnahme der Analyse von Chininhypophosphit, die erst nach längerem Stehen mit der Hypobromitlösung nur mehr etwas zu tiefe Resultate ergab. Die Frage der Hydrolyse wird in der Arbeit nicht berührt.

Fleischer und Mitarbeiter[4] verbrennen in einem 300-ml-Kolben und absorbieren mit Salpetersäure 1 : 2. Zur Hydrolyse wird kurz aufgekocht, die Endbestimmung erfolgt entweder durch komplexometrische Titration des gefällten Magnesiumammoniumphosphates nach *Flaschka* und *Holasek*[5] oder kolorimetrisch nach einem Molybdänblauverfahren.

Merz[6] beschreibt die Bestimmung von Phosphor und Halogenen in einer Einwaage und verbrennt in einem 250- bis 300-ml-Kolben. Im Falle der Phosphorbestimmung allein wird in verd. Schwefelsäure absorbiert. Zur Hydrolyse mitentstandener Poly- und Metaphosphorsäuren wird die schwefelsaure Lösung (auf 20 ml zirka 2 ml 2-n Schwefelsäure) 20 Minuten lang auf einer Heizplatte gekocht. Die Endbestimmung erfolgt photometrisch nach einem modifizierten Molybdänblauverfahren nach *Roth*[7].

Nach *Cohen* und *Czech*[8] verbrennt man in einem 500-ml-Kolben und absorbiert in 40 ml 1-n Schwefelsäure. Ein aliquoter Teil der Aufschlußlösung wird mit 8 ml 8-n Schwefelsäure versetzt und mit dest. Wasser auf zirka 40 ml verdünnt. Zur Hydrolyse kocht man 40 Minuten. Schließlich wird die entstandene Phosphorsäure nach einer Molybdänblaumethode photometrisch bestimmt.

Nach *Bennewitz* und *Tänzer*[9] können bis zu 20 mg Substanz in einem 300-ml-Kolben verbrannt werden. Absorbiert wird mit Salpetersäure 1 : 2, und dann durch kurzes Aufkochen hydrolysiert. Zur Endbestimmung verfährt man komplexometrisch.

Für die Phosphorbestimmung in Motorölen geben *Barney* und Mitarbeiter[10] eine Vorschrift an, in der sie zirka 100 mg in einer 1-l-Flasche in einem Spezialnäpfchen aus Platin verbrennen und die Verbrennungsprodukte in Salpetersäure 1 : 5 absorbieren. Hydrolysiert wird durch 2 Minuten langes Kochen der Absorptionslösung, im Anschluß daran wird die Phosphorsäure photometrisch als Phosphor-Vanadat-Molybdatkomplex gemessen.

Im Hinblick auf die Endbestimmung nach *Ma* und *McKinley*[2] und in Anlehnung an die von der Mehrzahl der Autoren empfohlene Absorption des Phosphorpentoxydes mit Säure* sowie unter Berücksichtigung einer

* Die Frage, warum nicht dest. Wasser allein zur Absorption verwendet wird, läßt sich dahingehend beantworten, daß sich nach beendeter Verbrennung geringe Mengen von Poly- und Metaphosphorsäuren, die am Platinnetz haften, beim Schütteln des Kolbens in Schwefelsäure besser lösen als in Wasser. Siehe auch *Cohen* und *Czech*[8].

sauren Hydrolyse von mitentstandenen Poly- und Metaphosphorsäuren zu Orthophosphorsäure, entschieden wir uns für folgende Arbeitsweise.

Je nach Phosphorgehalt wurden zwischen 2,5 und 10 mg Substanz in Filtrierpapier eingewogen. Der 300-ml-Aufschlußkolben wurde mit 10 ml dest. Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure p. a. beschickt, mit Sauerstoff gefüllt und die Substanz in üblicher Weise verbrannt. Nach Absorption der Verbrennungsprodukte und Spülen des Stopfens wurde 10 Minuten lang zur Hydrolyse gekocht. Die erkaltete Lösung wurde in einen 100-ml-Meßkolben gespült und weiter wie in der Arbeitsvorschrift (siehe S. 785) beschrieben, verfahren.

Nach anfänglich guten Erfahrungen mit Triphenylphosphin als Testsubstanz traten bei anderen Verbindungen, die uns zur Analyse eingewiesen worden waren und deren Reinheit durch anderweitige Bestimmungen hinreichend kontrolliert war, zu niedrige Resultate auf; von vier Verbrennungen lagen meist eine oder zwei innerhalb der unteren Fehlergrenze, die restlichen manchmal beträchtlich außerhalb. Wir vermuteten zunächst eine unvollständige Hydrolyse zu Orthophosphorsäure (s. *Cohen* und *Czech*[8]). Es sollte also zunächst die minimale Hydrolysendauer unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen ermittelt werden.

Hierzu wurden Einwaagen von Magnesiumpyrophosphat (durch Glühen von gefälltem Magnesiumammoniumphosphat hergestellt), Metaphosphorsäure (Kahlbaum) und Natriummetaphosphat (Siegfried) in drei Meßkolben in verd. Schwefelsäure gelöst, und von jeder der drei Lösungen fünf gleich große Anteile, die einem Gehalt von etwa 0,5 mg Phosphor entsprachen, in 300-ml-Erlenmeyerkolben, die 30 ml dest. Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure enthielten, pipettiert.

Die Lösungen wurden gemäß den in Tabelle 1 angeführten Zeiten zwischen 0 und 15 Minuten, vom Siedebeginn an gerechnet, gekocht, unter fließendem Wasser gekühlt und quantitativ in 100-ml-Meßkolben gespült. Nach Entwicklung des Phosphor-Vanadat-Molybdatkomplexes (s. Arbeitsvorschrift) wurden die folgenden, in der Tabelle angegebenen Extinktionen gemessen.

Die Versuche zeigen, daß bei Pyro- und auch bei Metaphosphat bereits nach 5 Minuten Kochzeit der maximale Extinktionswert erreicht wurde. Aus Sicherheitsgründen wurde weiterhin eine Hydrolysendauer von 10 Minuten beibehalten, die somit in jedem Fall als vollkommen ausreichend für eine quantitative Hydrolyse im Anschluß an die Verbrennung sein muß.

Da eine unvollständige Hydrolyse unter den Bedingungen unserer Arbeitsvorschrift als Fehlerquelle für zu niedrige Resultate nicht in Frage kam, mußte die Verbrennung selbst als deren Ursache verantwortlich gemacht werden. Es ist eine bekannte Tatsache, daß auch beim Schöniger-Aufschluß nicht alle Substanzen in gleicher Weise verbrannt werden.

Tabelle 1. Hydrolyseversuche

Substanz	Kochzeit in Minuten	Extinktion	Orthophosphorsäure %
Magnesiumpyrophosphat	0	0,052	11,9
	1	0,430	98,2
	5	0,438	100,0
	10	0,438	100,0
	15	0,439	100,2
Metaphosphorsäure	0	0,295*	86,8*
	1	0,317	93,2
	5	0,340	100,0
	10	0,340	100,0
	15	0,340	100,0
Natriummetaphosphat	0	0,055	13,7
	1	0,260	64,8
	5	0,399	99,5
	10	0,401	100,0
	15	0,401	100,0

* Altes Präparat, das infolge langer Lagerung und Aufnahme von Feuchtigkeit zu $> 85\%$ zu Orthophosphorsäure hydrolysiert war.

Die Temperatur der Verbrennung und damit die Intensität der Oxydation hängt bei konstantem Sauerstoffüberschuß und Einwaagen gleicher Größenordnung (meist zwischen 3 und 10 mg) von der Konstitution der Verbindung ab und wahrscheinlich teilweise auch davon, ob die in dem Filterpapier eingerollte Substanz sehr fest oder nur locker vom Platinnetz eingeklemmt wird. Man beobachtet z. B. Substanzen, die mit sehr heißer Flamme und vollkommen rückstandslos verbrennen, andere zeigen leichte Rußentwicklung (besonders Verbindungen mit mehreren oder kondensierten Benzolkernen) oder auch Kohleabscheidung auf dem Platinnetz. Wie *Schöniger* gezeigt hat, und wie wir gleichfalls oft feststellen konnten, ist eine leichte Rußbildung im Falle der Halogenbestimmung meistens belanglos und ohne Einfluß auf das Resultat. Bei der Phosphoranalyse hingegen konnten wir beobachten, daß Kohleabscheidung auf dem Platinnetz fast immer mit einem Phosphordefizit einhergeht. Dabei wurden die Resultate zumeist um so niedriger, je mehr Rückstandskohle beobachtet werden konnte.

Zur Erklärung der Phosphorverluste infolge Kohleabscheidung gibt es theoretisch mehrere Möglichkeiten:

a) Die organische Substanz wird unvollkommen oxydiert in dem Sinne, daß sich Säuren mit niederer Oxydationsstufe des Phosphors bilden, z. B. phosphorige Säure oder unterphosphorige Säure (s. *Belcher* und *Macdonald*[3]).

b) Es bleiben geringe Mengen unverbrannter Substanz, von der Rückstandskohle umhüllt, zurück.

c) Es resultieren unbekannte, gegen saure Hydrolyse beständige Verbindungen aus Kohlenstoff und Phosphor, nach Art der „Stickstoffkohle" bei der Analyse nach *Dumas-Pregl.*

d) Infolge der reduzierenden Wirkung der Kohle wird ein Teil des Phosphors als Phosphor-Platinverbindung der Analyse entzogen. *Merz*[11] konnte ein Analysendefizit im Falle der Phosphorbestimmung nicht beobachten, verwendete jedoch beim Aufschluß von Arsenverbindungen Quarz an Stelle von Platin als Halterung für die zu verbrennende Einwaage. *Bennewitz* und *Tänzer*[9] beobachteten ein Brüchigwerden des Platinnetzes bereits nach einer Analyse infolge Phosphorkorrosion.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sollten eine der vier Möglichkeiten bestätigen oder über ihr Zusammenwirken Aufschluß geben.

Zu a). Phosphite und Hypophosphite lassen sich in stark schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat zu Phosphat oxydieren[12]. Eine Behandlung der Aufschlußlösung in der Siedehitze mit Kaliumpermanganatlösung müßte dann zu korrekten Analysenergebnissen führen.

Es wurde wie folgt verfahren: Vier Einwaagen von Pyridoxal-5′-phosphat wurden wie beschrieben in 300-ml-Kolben verbrannt. Zwei Einwaagen wurden normal aufgearbeitet, zwei wurden vor der Hydrolyse mit je 1 ml 1-n Kaliumpermanganatlösung versetzt, 5 Minuten gekocht, das Permanganat durch tropfenweise Zugabe gesättigter Natriumsulfitlösung in geringem Überschuß reduziert und weitere 5 Minuten zum Austreiben des Schwefeldioxyds gekocht.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Sie zeigen, daß die unter a) angeführte Möglichkeit die Phosphorverluste im Falle unserer Versuchsbedingungen nicht erklärt.

Tabelle 2. Versuche zu a). Nachoxydation mit $KMnO_4$

Substanz	% P ber.	% P gef. normal	% P gef. nach Zusatz von $KMnO_4$	% P gef., nasser Aufschluß mit $H_2SO_4 + HNO_3$	
Pyridoxal-5′-phosphat	11,68	11,19	11,15	11,67	11,55
$C_8H_{10}O_6NP + H_2O$		10,49	10,46	11,56	11,57

Zu b) und c). Beide Möglichkeiten können auf folgende Weise erfaßt werden. Trennt man die bei der Verbrennung entstandene Kohle durch Filtration von der Aufschlußlösung und schließt hierauf die Kohle samt Filter nach dem klassischen nassen Verfahren auf, so muß die Summe aus Schöniger-Aufschluß und nassem Aufschluß zum korrekten Phosphorgehalt führen. Bei Gelingen des Experimentes wäre dann gleichzeitig d) gegenstandslos.

Hierzu wurden drei Einwaagen von Aneurinphosphorsäureester — um den Effekt deutlicher zu machen, wurden jeweils zirka 13 mg eingewogen — in 300-ml-Kolben verbrannt. Nach der Hydrolyse wurde von der Kohle durch ein kleines Weißbandfilter filtriert; nach gründlichem Auswaschen des Filters wurden Filtrat und Rückstand getrennt aufgearbeitet. Das Filtrat wurde normal nach der Vorschrift weiterbehandelt, das Filter samt Rückstand in einem Mikro-Kjeldahlkolben mit 2 ml konz. Schwefelsäure unter öfterem Salpetersäurezusatz verascht. Die schließlich resultierende klare Lösung wurde gleichfalls normal weiterverarbeitet und der Phosphorgehalt des Filtrates und des dazugehörigen Kohlerückstandes berechnet.

Tabelle 3 zeigt deutlich, daß als Erklärung der Phosphorverluste von den diskutierten Möglichkeiten b) oder c) in Frage kommen.

Tabelle 3. Versuche zu b) und c). Abtrennung des Kohlerückstandes durch Filtration

Substanz	% P ber.	% P gef. im Filtrat	% P gef. im Rückstand	Summe % P gef.
Aneurinphosphorsäure-ester	7,23*	6,70	0,64	7,34
		6,31	0,98	7,29
$C_{12}H_{18}O_4N_4ClSP + 2\,H_2O$		6,26	1,02	7,28

* Mittelwert aus zwei Analysen nach nassem Aufschluß mit $H_2SO_4 + HNO_3$.

Um b) von c) zu unterscheiden, wurde das gleiche Experiment mit dem phosphorsauren Salz einer organischen Base wiederholt. Da hier der Phosphor bereits in der wäßrigen Lösung der unverbrannten Substanz als Phosphation vorliegt, sollte nur im Falle von c) ein meßbarer Phosphorgehalt des Kohlerückstandes resultieren.

Tabelle 4. Versuche zu c). Abtrennung des Kohlerückstandes durch Filtration

Substanz	% P ber.	% P gef. im Filtrat	% P gef. im Rückstand	Summe % P gef.
$C_{19}H_{24}O_2N_2 \cdot H_3PO_4$	7,55	6,44	1,06	7,50
		7,20	0,33	7,53
		7,19	0,26	7,45

Wie das Experiment zeigt, werden auch im Falle der unvollständigen Verbrennung eines phosphorsauren Salzes erhebliche Phosphormengen im Kohlerückstand gefunden. Damit ist die Bildung resistenter Phosphor-Kohlenstoffverbindungen („Phosphorkohle") bei einer Verbrennung unter Kohleabscheidung als sehr wahrscheinlich erwiesen.

Nachdem geklärt worden war, daß eine Verbrennung unter Kohleabscheidung bei der Phosphoranalyse mit Verlusten verbunden sein mußte, verwendeten wir für die weiteren Versuche *500-ml*-Verbrennungskolben, um durch ein Mehrangebot an Sauerstoff die Verbrennung vollständiger zu gestalten. Gleichzeitig wurde versucht, durch Zusätze zur Substanz die Verbrennung zu intensivieren. Die zugesetzten Verbindungen sollten, im Falle organischer Natur, leicht und rückstandsfrei verbrennbar sein, eine möglichst hohe Temperatur bei ihrer Verbrennung entwickeln und auch reich an gebundenem Sauerstoff sein, um den Vorrat an überschüssigem gasförmigen Sauerstoff im Kolben nicht unnötig zu verringern. So verwenden *Rogers* und *Yasuda*[13] bei der Kolbenverbrennung fluorhaltiger Substanzen Saccharose, *Steyermark*[14] benützt zu dem gleichen Zweck Natriumperoxyd.

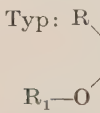
Wir versuchten Zusätze (10 bis 20 mg) von Saccharose, Äthylenglykol (1 Tropfen), Natriumperoxyd, Kaliumchlorat, Ammoniumnitrat und Ammoniumpersulfat.

In Anwesenheit von Natriumperoxyd oder Kaliumchlorat erfolgt die Verbrennung unter stoßweiser Verpuffung, und es tritt starke Abscheidung von Kohlenstoff ein. Außerdem hinterbleibt natürlich eine Schmelze auf dem Platinnetz. Bei Anwendung von Natriumperoxyd wurde in dest. Wasser absorbiert und die Schmelze sorgfältig mit heißem dest. Wasser vom Platinnetz gelöst und mit der Hauptlösung im Kolben vereinigt. Hierauf wurde das überschüssige Peroxyd mit Natriumsulfit reduziert und nach Ansäuern mit 2 ml konz. Schwefelsäure 10 Minuten zur Hydrolyse gekocht. Weiter wurde nach der Analysenvorschrift verfahren.

Der Zusatz von Natriumperoxyd bewährte sich bei der Verbrennung einiger Substanzen. Bei Triphenylphosphin und Pyridoxal-5′-phosphat wurden zu niedrige Werte erhalten, so daß später auf die nicht ganz angenehme Handhabung dieses Oxydationsmittels verzichtet wurde. Das gleiche gilt für Kaliumchlorat, dessen Anwendung wegen zu heftiger Verpuffung eingestellt wurde. Auch die Verbrennung unter Zugabe von Ammoniumnitrat brachte keinen Erfolg. Mit Saccharose und Äthylenglykol wurden teils brauchbare, teils zu niedrige Werte erhalten. Auf eine Wiedergabe der Resultate im einzelnen sei im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Am besten bewährte sich die Zugabe von Ammoniumpersulfat, jedoch wurden auch ohne jeden Zusatz im *500-ml*-Kolben befriedigende Werte erhalten. Auf Grund zahlreicher Beobachtungen von Aufschlüssen mit und ohne Ammoniumpersulfatzusatz können wir aussagen, daß die Verbrennung in Anwesenheit von Persulfat in der Regel besser, das heißt rückstandsfrei erfolgt. Zu dem gleichen Ergebnis führt die statistische Auswertung einiger in Tabelle 5 angeführter Resultate (s. Tabelle 6). Kohleabscheidung auf dem Platinnetz konnte nunmehr nur sehr selten

Tabelle 5. Verbrennung ohne und mit Zusatz von Ammoniumpersulfat*

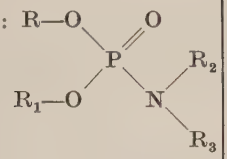
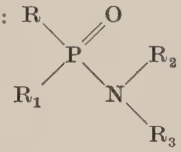
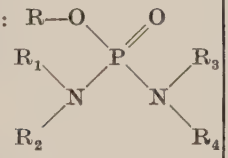
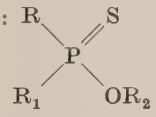
Substanz	% P ber.	% P gef.	
		ohne Zusatz	mit $(NH_4)_2S_2O_8$
1. Aneurinphosphorsäureester $C_{12}H_{18}O_4N_4ClSP + 2\,H_2O$	7,23**	7,03 ($\bar{M}$ 11)***	7,15 ($\bar{M}$ 6)
2. Cocarboxylase $C_{12}H_{19}O_7N_4ClSP_2$	13,44	13,47; 13,46	13,32; 13,41
3. Triphenylphosphin $C_{18}H_{15}P$	11,81	11,84 ($\bar{M}$ 6)	11,64; 11,88; 11,96
4. Pyridoxal-5′-phosphat $C_8H_{10}O_6NP + H_2O$	11,68	11,46 ($\bar{M}$ 6)	11,65 ($\bar{M}$ 5)
5. Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid $C_{19}H_{18}BrP$	8,67	8,59 ($\bar{M}$ 6)	8,63 ($\bar{M}$ 6)
6. Triphenyl-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid $C_{21}H_{20}O_2BrP$ Typ: Phosphat einer Base	7,46	7,33 ($\bar{M}$ 4)	7,42 ($\bar{M}$ 4)
7. Diazinon puriss. (Geigy) $C_{12}H_{21}O_3N_2SP$	10,18	10,42; 10,06; 10,42	—
8. Phenkapton puriss. (Geigy) $C_{11}H_{15}O_2Cl_2S_3P$	8,21	8,12; 7,92	8,58; 8,29
9. Resitox (Bayer) $C_{14}H_{16}O_5ClSP$	8,54	8,30; 8,28	8,48; 8,27
10. Gusathion techn. (Bayer) $C_{10}H_{12}O_3N_3S_2P$	8,99**	8,84; 8,99	8,83; 8,84
11. $C_{19}H_{24}O_2N_2 \cdot H_3PO_4$ Typ: 	7,55	7,26 ($\bar{M}$ 4)	7,35 ($\bar{M}$ 6)

* Identität und Reinheit der Substanzen wurden teils durch Bestimmung der anderen Elemente, teils durch Bestimmung des Phosphors nach nassem Aufschluß mit $H_2SO_4 + HNO_3$ bewiesen.

** Mittelwert aus zwei Analysen nach nassem Aufschluß mit $H_2SO_4 + HNO_3$.

*** $\bar{M}$ = Mittelwert aus der durch die beigefügte Zahl angegebenen Einzelbestimmungen.

(Fortsetzung der Tabelle 5)

Substanz	% P ber.	% P gef.	
		ohne Zusatz	mit $(NH_4)_2S_2O_8$
12. $C_{12}H_{18}O_4NP$	11,42	11,39 ($\overline{M}$ 6)	11,41 ($\overline{M}$ 8)
13. $C_{18}H_{23}O_4N_2P$	8,55	—	7,91; 8,22; 8,63
14. $C_4H_7O_8PNa_2$	14,61	—	14,59; 14,72; 14,67
Typ: 			
15. $C_{13}H_{21}O_3N_2P$	10,90	11,05; 10,99	10,99 ($\overline{M}$ 4)
16. $C_{19}H_{19}O_3N_2P$	8,74	8,40; 8,44	8,46; 8,49; 8,56
Typ: 			
17. $C_{19}H_{19}ON_2P$	9,61	9,44	9,62
Typ: 			
18. $C_{20}H_{23}O_2N_4P$	8,10	7,51; 7,82; 7,82	8,18; 7,81; 7,86
19. $C_{13}H_{12}O_6N_3ClS_2PK$	6,51	6,25; 6,30	6,31; 6,27
Typ: 			
20. $C_{12}H_{11}OSP$	13,22	—	13,51; 13,29
Typ:			

(Fortsetzung der Tabelle 5)

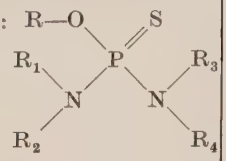
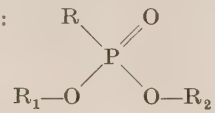
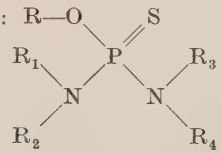
Substanz	% P ber.	% P gef.	
		ohne Zusatz	mit $(NH_4)_2S_2O_8$
21. $C_{19}H_{19}N_2SP$ 	9,15	8,90	9,09
22. $C_{18}H_{13}ON_2Cl_4SP$	6,48	6,40; 6,44	6,56 ($\overline{M}$ 9)
23. $C_{20}H_{23}ON_4SP$	7,77	—	7,79; 7,58

Tabelle 6. Standardabweichung bei Verbrennung ohne und mit Zusatz von Ammoniumpersulfat

Substanz	Standardabweichung s	
	ohne Zusatz	mit $(NH_4)_2S_2O_8$
1. Aneurinphosphorsäureester $C_{12}H_{18}O_4N_4ClSP + 2\,H_2O$	$\pm$ 0,17 ($\overline{M}$ 11)*	$\pm$ 0,045 ($\overline{M}$ 6)
4. Pyridoxal-5′-phosphat $C_8H_{10}O_6NP + H_2O$	$\pm$ 0,15 ($\overline{M}$ 6)	$\pm$ 0,095 ($\overline{M}$ 5)
5. Triphenyl-methylphosphoniumbromid $C_{19}H_{18}BrP$	$\pm$ 0,085 ($\overline{M}$ 6)	$\pm$ 0,084 ($\overline{M}$ 6)
6. Triphenyl-carbomethoxy-methylphosphoniumbromid $C_{21}H_{20}O_2BrP$	$\pm$ 0,05 ($\overline{M}$ 4)	$\pm$ 0,085 ($\overline{M}$ 4)
Typ: Phosphat einer Base		
11. $C_{19}H_{24}O_2N_2 \cdot H_3PO_4$ 	$\pm$ 0,183 ($\overline{M}$ 4)	$\pm$ 0,095 ($\overline{M}$ 6)
12. $C_{12}H_{18}O_4NP$ 	$\pm$ 0,13 ($\overline{M}$ 6)	$\pm$ 0,16 ($\overline{M}$ 8)
22. $C_{18}H_{13}ON_2Cl_4SP$	—	$\pm$ 0,09 ($\overline{M}$ 9)

* $\overline{M}$ = Mittelwert aus der durch die beigefügte Zahl angegebenen Einzelbestimmungen.

beobachtet werden. Sollte sich bei der Verbrennung trotz Ammoniumpersulfatzusatz Rückstandskohle abscheiden, muß auf den klassischen sauren Aufschluß zurückgegriffen werden. Es besteht die Absicht, für solche Substanzen die Verbrennung in einem 1-l-Kolben zu erproben.

Auf Grund der mitgeteilten Versuche und Beobachtungen gelangten wir zu folgender

Arbeitsvorschrift

Reagenzien

Schwefelsäure, p. a., konz.

Phosphatstammlösung: Man löst 2,196 g Kaliumdihydrogenphosphat p. a. mit dest. Wasser zu 1 l. 1 ml der Stammlösung enthält 0,500 mg Phosphor.

Ammoniumvanadatlösung: Man löst 2,35 g Ammoniummetavanadat p. a. in der Siedehitze in 500 ml dest. Wasser und fügt 100 ml verd. Schwefelsäure 1 : 12 (Vol.) hinzu. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf 1 l aufgefüllt.

Ammoniummolybdatlösung: Hierzu löst man 122 g Ammoniummolybdat p. a. in 880 ml dest. Wasser.

Ammoniumpersulfat, p. a.

Geräte

Spektralphotometer, z. B. „Spectronic 20" von Bausch & Lomb Optical Co., Rochester, N. Y., mit ausgewählten $^1/_2$"-Reagensgläsern als Küvetten.

Schöniger-Kolben, 500 ml Inhalt, mit am Stopfen angeschmolzenem Platindraht und Netz (A. H. Thomas Co., Philadelphia, Pa.).

Schöniger-Sample Carriers (A. H. Thomas Co., Philadelphia, Pa.).

Bestimmung des Phosphors

Die Größe der Einwaage wird so gewählt, daß die Endlösung etwa 0,5 mg Phosphor enthält. Für Phosphorgehalte zwischen 5 und 20% werden daher zwischen 10 und 2,5 mg Substanz mit Hilfe eines Wägeröhrchens in das Filtrierpapier eingewogen. An Stelle des Wägeröhrchens kann mit Vorteil ein Glasnäpfchen von zirka 7 mm Innendurchmesser und zirka 10 mm Höhe (Gewicht etwa 500 mg) verwendet werden, das sich mit Hilfe einer passenden, gefederten Klammer leicht handhaben läßt.

Man überschichtet die Einwaage mit 10 bis 20 mg feingepulvertem Ammoniumpersulfat p. a., rollt das gefaltete Papier in üblicher Weise zusammen und fixiert es im Platinnetz.

Nun pipettiert man in den *500-ml*-Aufschlußkolben 10 ml dest. Wasser und 2 ml konz. Schwefelsäure p. a. und füllt ihn mit Sauerstoff. Die Substanz wird in gewohnter Weise verbrannt. Nach beendeter Ver-

brennung schüttelt man kräftig, damit auch das Platinnetz von der schwefelsauren Lösung befeuchtet wird, und läßt zur Absorption der Verbrennungsprodukte 45 Minuten lang stehen. Hierauf spült man Stopfen, Platinnetz und Kolbenhals gut mit dest. Wasser, kocht die nunmehr auf 30 bis 40 ml verd. Lösung 10 Minuten und spült nach Abkühlen quantitativ in einen 100-ml-Meßkolben über. (Gesamtvolumen etwa 60 bis 70 ml.)

Nun werden nach *Ma* und *McKinley*[2] 10 ml Ammoniumvanadatlösung und 10 ml Ammoniummolybdatlösung unter kreisförmigem Schwenken des Kolbens hinzupipettiert und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt (Analysenlösung).

In einem zweiten 100-ml-Meßkolben werden zirka 50 ml dest. Wasser mit genau 1,00 ml (0,500 mg Phosphor) der Phosphatstammlösung, 2 ml konz. Schwefelsäure, 10 ml Vanadat- und 10 ml Molybdatlösung versetzt, und ebenfalls zur Marke aufgefüllt (Eichlösung).

Analysen- und Eichlösung werden gegen einen Reagenzienblindwert aus dest. Wasser, konz. Schwefelsäure, Vanadat- und Molybdatlösung ad 100 ml, bei 410 nm gemessen; zur Messung dienen $^1/_2$''-Eprouvetten. Die Berechnung erfolgt, bei erwiesener Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes durch *Ma* und *McKinley* nach der Beziehung:

$$\%P = \frac{0{,}500\ (\text{mg})}{\text{Ext. Eichlsg.}} \cdot \frac{\text{Ext. Analysenlsg. } 100}{\text{Einwaage (mg)}}.$$

Tabelle 5 zeigt einige typische Resultate verschiedener Verbindungen in der Gegenüberstellung: ohne Zusatz und mit Zusatz von Ammoniumpersulfat. Bei Vorliegen von $\geqq 4$ Parallelanalysen wurde der Mittelwert angegeben. Außerdem wurde für sieben Substanzen die Standardabweichung des Verfahrens errechnet. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n-1}},$$

wobei s die Standardabweichung, Δ die Abweichung des Einzelergebnisses vom Mittelwert und n die Anzahl der Bestimmungen bedeuten.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß der Zusatz von Ammoniumpersulfat besonders bei Aneurinphosphorsäureester, aber auch bei Pyridoxal-5'-phosphat und bei der Verbindung $C_{19}H_{24}O_2N_2 \cdot H_3PO_4$ eine Herabsetzung der Standardabweichung bewirkt; alle drei Substanzen zeichnen sich durch Neigung zur Abscheidung von Rückstandskohle aus. Hingegen war der Zusatz bei den Phosphoniumbromiden ohne nennenswerten Einfluß auf die Standardabweichung, was mit der Beobachtung der leichten Verbrennung beider Substanzen übereinstimmt.

Die Anwendung des *F*-Testes zur quantitativen Beurteilung der Differenz der Standardabweichungen — Verfahren ohne Zusatz gegenüber Verfahren mit Zusatz von Ammoniumpersulfat — ergibt:

Bei Aneurinphosphorsäureester sind die Standardabweichungen für $P = 0{,}01$ (1% Irrtumswahrscheinlichkeit) signifikant verschieden, während die Unterschiede bei Pyridoxal-5′-phosphat und der Verbindung $C_{19}H_{24}O_2N_2 \cdot H_3PO_4$ nicht signifikant sind.

Zusammenfassung

Die Anwendung der Schöniger-Verbrennung auf die Mikrobestimmung des Phosphors in organischen Substanzen wurde untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß beim Zurückbleiben von Aufschlußkohle auf dem Platinnetz immer Phosphorverluste auftreten, wobei wahrscheinlich „Phosphorkohle" unbekannter Konstitution gebildet wird. Dies ist für viele Substanzen bei Verbrennung in einem *300-ml*-Kolben der Fall. Bei Verwendung eines *500-ml*-Aufschlußkolbens und dem Zusatz von Ammoniumpersulfat zur Analysensubstanz wird für die meisten Substanzen ein quantitativer Aufschluß erzielt.

Summary

The use of the Schöniger combustion in the microdetermination of phosphorus in organic materials was studied. It was found that loss of phosphorus always accompanied the retention of decomposition carbon on the platinum gauze, probably due to the formation of "phosphorus carbon" of unknown composition. This occurs in the combustion of many materials in a 300-ml flask. If a 500-ml decomposition flask is used and if ammonium persulfate is added to the sample, a quantitative decomposition is achieved with most materials.

Résumé

On a étudié l'application de la méthode de combustion de Schöniger au microdosage du phosphore dans les substances organiques. On a pu établir que dans le résidu de l'attaque au charbon sur la toile de platine, il se produit toujours des pertes en phosphore, à cause de la formation probable de «carbure de phosphore» de constitution inconnue. C'est le cas pour de nombreuses substances si l'on fait la combustion dans une fiole de 300 ml. Par emploi d'une fiole d'attaque de 500 ml et par addition de persulfate d'ammonium à l'échantillon, on réalise une attaque quantitative pour la plupart des substances.

Literatur

[1] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123; **1956**, 869.

[2] *T. S. Ma* und *J. D. McKinley*, Jr., Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 4.

[3] *R. Belcher* und *A. M. G. Macdonald*, Talanta **1**, 185 (1958).

[4] *K. D. Fleischer, B. C. Southworth, J. H. Hodecker* und *M. M. Tuckerman*, Analyt. Chemistry **30**, 152 (1958).

[5] *H. Flaschka* und *A. Holasek*, Mikrochem. **39**, 101 (1952).

[6] *W. Merz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 456.
[7] *H. Roth*, Mikrochem. **31**, 290 (1944).
[8] *L. E. Cohen* und *F. W. Czech*, Chemist-Analyst **47**, 86 (1958).
[9] *R. Bennewitz* und *I. Tänzer*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 835.
[10] *J. E. Barney*, *J. G. Bergmann* und *W. G. Tuskan*, Analyt. Chemistry **31**, 1394 (1959).
[11] *W. Merz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 640.
[12] *W. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Band 5a β. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1953. S. 328 und 338.
[13] *R. N. Rogers* und *S. K. Yasuda*, Analyt. Chemistry **31**, 616 (1959).
[14] *Al Steyermark*, *R. Reed Kaup*, *D. Ageledis Petras* und *E. A. Bass*, Microchem. J. **3**, 523 (1959).

Aus der Chemischen Abteilung des Paracelsus-Institutes, Bad Hall, O.-Ö., und dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

Die extraktive radiometrische Titration*

Von

H. Spitzy

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 27. April 1960)

Als Erfassungsgrenze einer Mikrotitration ist heute etwa der Mikrogrammbereich anzusehen. An die Versuchsbedingungen derartiger Verfahren, etwa bei komplexometrischen Titrationen mit Metallindikatoren sind jedoch extreme Anforderungen zu stellen[1]. Kleinstes Volumen der Titrationsflüssigkeit, Indikatorkorrektur und Berücksichtigung sonst möglicher Titrierfehler sind Grundvoraussetzung. Die Weiterentwicklung elektrometrischer Verfahren sowie die photometrische Titration haben hier große Hilfe geleistet. Eine andere Möglichkeit, leistungsfähige Titrationsmethoden zu erarbeiten, die bisher wenig Beachtung gefunden hat, besteht in der Heranziehung radioaktiver Reagenzien.

Langer[2] hat erstmals solche radiometrische Titrationen beschrieben, denen ein Fällungsvorgang zugrunde liegt. Später berichteten *Moeller* und Mitarbeiter[3] und *Alimarin*[4] über weitere Titrationen dieser Art sowie über geeignete Meßeinrichtungen. Das Fällungsmittel — von bekanntem Titer und radioaktiv indiziert z. B. als $Na_2H^{32}PO_4$ oder $^{110}AgNO_3$ — wird der zu titrierenden Lösung schrittweise zugesetzt und die Aktivität jeweils im Flüssigkeitsüberstand bestimmt. Trägt man die jeweilige Aktivität gegen das zugehörige Volumen des zugesetzten Fällungsmittels auf, so erhält man Kurven, die denen von Leitfähigkeitstitrationen sehr ähnlich sind.

Die Schärfe des Knickpunktes (= Äquivalenzpunkt) ist abhängig von der Löslichkeit des gebildeten Niederschlages. *Langer*[2] zeigte so unter anderem mit den genannten Fällungsmitteln die Bestimmung von Mg^{2+}, UO_2^{2+} bzw. Cl^-, Br^-, J^-.

Alimarin[4] erweiterte den Anwendungsbereich dieses Prinzips und stellte neue Varianten vor. Voraussetzung für die Durchführbarkeit radiometrischer Fällungstitrationen ist die Bildung grobkörniger Niederschläge. Die Aktivität

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

wird in aliquoten Teilen des Flüssigkeitsüberstandes bestimmt, der durch Zentrifugieren oder Absaugen über eine Glasfritte (Verstopfungsgefahr) von Niederschlagspartikeln völlig befreit sein muß. Die festgestellte Impulsrate muß entsprechend der Verdünnung durch das zugesetzte Fällungsmittel korrigiert werden. Ein quantitatives Rückführen der jeweils zur Aktivitätsmessung verwendeten Flüssigkeit in das Titrationsgefäß vor jedem weiteren Schritt ist erforderlich. Derartige Methoden sind relativ kompliziert, ihre Leistung ist begrenzt. Sie liegt im Milligrammbereich, da diese Mengen für die experimentelle Beherrschung von Niederschlägen erforderlich sind.

Das Reaktionsprodukt einer Titration kann außer durch Niederschlag auch durch Extraktion entfernt werden. Diesen Weg beschritten 1957 erstmals *Duncan* und *Thomas*[5] sowie *Korenman* und Mitarbeiter[6]. Die von den genannten Autoren mitgeteilten Ergebnisse extraktiver radiometrischer Titrationen einiger Kationen mit Dithizon lassen erkennen, daß auf dieser Basis eine wesentliche Leistungssteigerung bis zum Mikrogrammbereich erzielt werden kann.

Das Prinzip der Methode ist folgendes:

1. *Isotoper Indikator.* Das zu bestimmende Ion wird mit seinem eigenen radioaktiven trägerfreien Isotop markiert und mit einer Lösung von nicht radioaktivem Reaktionsmittel titriert. Das Reaktionsprodukt wird in ein organisches Lösungsmittel extrahiert. Während der Titration nimmt die Aktivität der wäßrigen Lösung bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes ab und bleibt entsprechend dem Leerwert konstant (Abb. 2). Es handelt sich dabei um eine Abart der Indikatoranalyse[7].

2. *Nicht-isotoper Indikator.* Das zu bestimmende Ion wird gleichfalls mit einer Lösung von nicht radioaktivem Reaktionsmittel titriert. Der Lösung wird vor der Titration ein nicht-isotoper radioaktiver Indikator mit oder ohne Träger zugesetzt, der erst nach Beendigung der Reaktion des zu bestimmenden Elementes mit dem Titrationsmittel reagiert und in das organische Lösungsmittel extrahiert wird. Die Aktivitätsmessung in der wäßrigen Phase ergibt bis zum Äquivalenzpunkt konstante Werte. Bei weiterem Zusatz an Titrationsmittel nimmt die Aktivität entsprechend der zugesetzten Indikatormenge bis zum Leerwert ab (Abb. 3).

Trotz der Einfachheit des Prinzips der extraktiven radiometrischen Titration ist ihre methodische Durchführung nach den Angaben der Autoren[5,6], die diese Möglichkeit erstmals in die Analytik eingeführt haben, langwierig und unökonomisch. *Duncan* und *Thomas*[5] arbeiten in einem schüttelbaren Titrationsgefäß und messen die Aktivität jeweils in einem aliquoten Teil der wäßrigen Phase, der nach Messung quantitativ in das Titrationsgefäß rückgeführt werden muß. *Korenman* und Mitarbeiter[6] geben ein gleiches Volumen der zu analysierenden Lösung in eine Serie von Gläschen, setzen steigende Mengen an Reaktionsmittel zu und füllen alle Röhrchen mit organischem Lösungsmittel auf ein gleiches Volumen auf. Die Röhrchen werden sodann maschinell 15 Minuten geschüttelt und zur besseren Phasentrennung zentrifugiert. Die Aktivitätsmessung erfolgt in aliquoten Teilen

sowohl der wäßrigen als auch der organischen Phase. Mit der genannten Methodik stellten kürzlich *Korenman* und Mitarbeiter vor allem einige Verfahren mit nicht-isotopen Indikatoren vor[8].

Wir glauben, daß mittels der extraktiven radiometrischen Titration gegenüber den üblichen maßanalytischen Methoden im Mikromaßstab eine wesentliche Leistungssteigerung bis zur Erfassung von Mikrogramm- und Submikrogrammengen geeigneter Ionen möglich ist. Daher waren wir um die apparative und methodische Bearbeitung dieses aussichtsreichen Gebietes bemüht. Im folgenden wird eine hierzu entwickelte apparative Einrichtung beschrieben; erste, mit ihrer Hilfe erhaltene Ergebnisse bei der Bestimmung einiger Kationen mit Dithizon werden mitgeteilt.

Apparatives

Folgende Gesichtspunkte waren bei der Entwicklung der Apparatur für die extraktive radiometrische Titration maßgebend:

1. Zur Vermeidung relativ großer Oberflächen der Schüttelgefäße sollte der Titrationsbecher mit einer intensiven Rühreinrichtung versehen sein, die eine feine Verteilung des Titrationsmittels mit der zu titrierenden Lösung gewährleistet.

2. Eine fixierbare und optimale Anordnung des Titrationsgefäßes war gegenüber dem Strahlungsempfänger derart zu treffen, daß die Aktivität der gesamten wäßrigen Phase zur Messung genützt werden kann.

3. Die Überführung der wäßrigen Phase zur Aktivitätsmessung in ein anderes Gefäß sowie ihre quantitative Rückführung in den Titrationsbecher vor weiterer Zugabe des Titrationsmittels sollte vermieden werden.

4. Zur Beschleunigung des Titrationsvorganges sollte das Gerät die nötige Abtrennung der organischen von der wäßrigen Phase mittels einer automatischen Ablaufsperre gestatten.

Abb. 1 zeigt die gemeinsam mit *K. Lasser* entwickelte Apparatur*. Sie besteht aus:

a) einem Stativ mit Bürettenhalterung und Rühreinrichtung;

b) dem Titrationsgefäß mit sternförmig angeordneten Strahlungsdetektoren;

c) der automatischen Ablaufsperre zur Trennung der organischen Phase von der wäßrigen;

d) einer Grundplatte mit Schalt- und Bedienungselementen.

Zu a).

Der siliconierte gläserne Rührer wird von einem in Kunststoff gekapselten Motor mit einer Drehzahl von 3000 U/min angetrieben.

* Hersteller: Fa. Dr. O. Trenner, Physikalisch-technische Werkstätten, Baden/Wien.

Zu b).

Als Titrationsgefäß verwendeten wir entweder einen eingepaßten Teflonbecher oder siliconierte dünnwandige Glasbecher mit einem Fassungsraum von etwa 30 ml. Möglichst nahe um eine extrem dünnwandige Zone des Titrationsgefäßes aus Teflon sind sternförmig vier GM-Zählrohre, Type Philips 18505, in einem Kunststoffgehäuse fixiert, in Parallelschaltung angebracht. Ihr Anschluß kann an ein beliebiges Strahlungsmeßgerät erfolgen. Die Zählrate steigt bei der vorliegenden geometrischen Anordnung auf das zirka 3,7fache gegenüber einem Einzelrohr. Zur besseren Zählausbeute besteht die Möglichkeit, die gleiche Anordnung auch mit Szintillationszählern zu treffen.

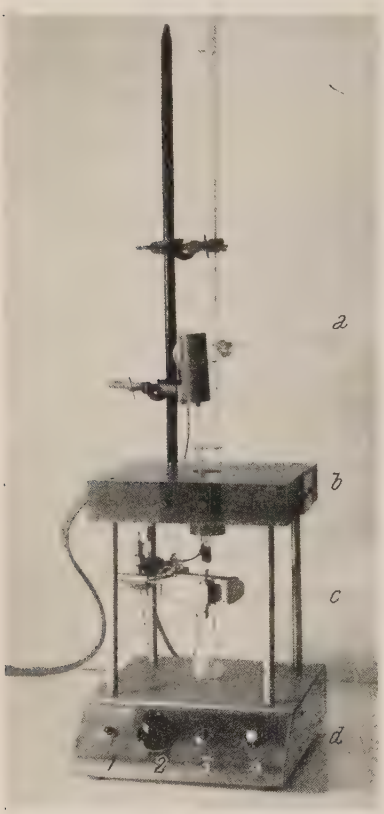


Abb. 1. Meßkopf für die extraktive radiometrische Titration mit Rühreinrichtung und automatischer Ablaufsperre zur Trennung der Phasen

Das Titrationsgefäß ist an der Unterseite zum besseren Abfluß der organischen Phase gewölbt und mündet in eine gläserne Abflußkapillare, in die zwei Platindrähte als Leitfähigkeitsmeßstrecke in einem Abstand von 3 mm eingeschmolzen sind.

Zu c).

Die automatische Abflußeinrichtung dient der Beschleunigung des Titrationsvorganges. Sie ist unmittelbar am Titrationsgefäß angebracht. Ein Magnetventil wird von der unter b) genannten Leitfähigkeitsmeßstrecke über einen Transistorverstärker so gesteuert, daß sich das Ventil bei Eintritt der wäßrigen Phase in die Meßstrecke schließt und dadurch einen an die gläserne Kapillare angeschlossenen Ventilschlauch abklemmt. Die Sperre des Magnetventils kann durch den Druckknopf (*4*) jederzeit aufgehoben werden, damit auch die wäßrige Phase oder Reinigungsflüssigkeiten abgelassen werden können. Die Ansprechempfindlichkeit der Abflußsperre wurde zur Erleichterung der Reinigung des Titrationsgefäßes so gewählt, daß die Einrichtung auf dest. Wasser nicht anspricht.

Zu d).

Die Grundplatte enthält die Stromversorgung für die Rühreinrichtung und den Transistorverstärker. An der Stirnplatte befinden sich ein Schalter für den Rührer (*1*), ein Regler für die Rührgeschwindigkeit (*2*), ein Hauptschalter (*3*) und der obgenannte Druckknopf zur Entriegelung der Ablaufsperre (*4*) (s. Abb. 1).

Methodik und Ergebnisse*

I. Direkte extraktive Titration

Allgemeine Arbeitsmethodik

Zur Verwendung gelangten durchwegs Reagenzien Merck p. a. Die Titrationen wurden mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt, dessen Titer spektralphotometrisch bei 620 nm bestimmt worden war.

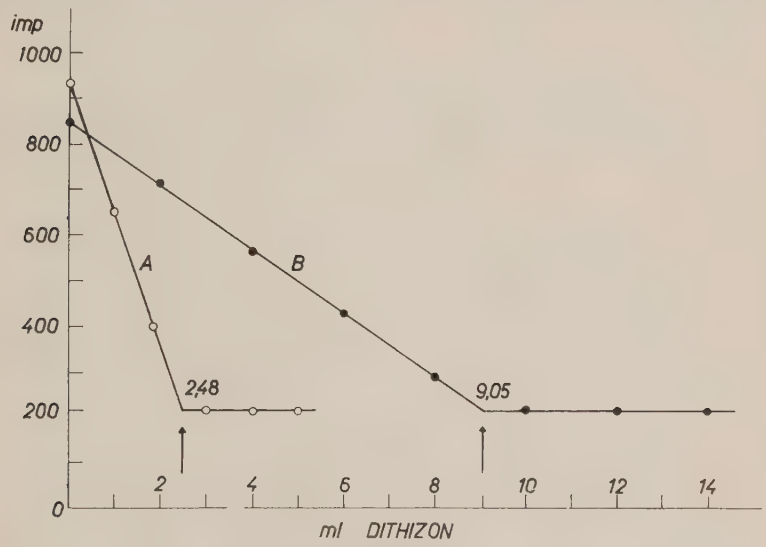


Abb. 2. Radiometrische Titration mit isotopem Indikator

Abszisse:	ml Dithizon 34,4 μm	
Ordinate:	Imp/min der wäßrigen Phase	
	A	B
	μg ^{110}Ag	μg Zn
Gegeben:	$9{,}2_0$ (in n-H_2SO_4)	$10{,}2_0$ (9,0 μg Zn + 1,2 μg ^{65}Zn bei pH 7)
Gefunden:	$9{,}2_3$	$10{,}1_9$

Das bidest. Wasser — versetzt mit dem jeweils erforderlichen Puffer — war vor seiner Verwendung mit Dithizon behandelt. Es wurde in einem Volumen von 20 ml titriert. Die Dithizonzugabe erfolgte in gleich großen

* Für experimentelle Mitarbeit sei *I. Dosudil* gedankt.

Schritten aus Halbmikrobüretten bzw. aus der Mikrobürette nach *Gorbach*. Zur Verbesserung und Konstanthaltung des Volumverhältnisses organische Phase : wäßrige Phase fügten wir jeweils soviel Tetrachlorkohlenstoff zu, daß das Volumen der organischen Lösung 5 ml betrug. Mit der regelbaren Rühreinrichtung (Abb. 1) wurden die beiden Phasen 2 Minuten intensiv durchmischt. Nach Scheidung der Phasen trennte man durch Betätigen der automatischen Abflußeinrichtung (Abb. 1 *d 4*) die organische Lösung ab. Zur restlosen Entfernung des Dithizonates wurden 3 ml Tetrachlorkohlenstoff abermals in die wäßrige Phase kurz eingerührt und nach Phasentrennung abgelassen. Die Aktivität der wäßrigen Phase wurde nach jedem derart durchgeführten Schritt 2 Minuten gemessen.

Zur graphischen Ermittlung des Äquivalenzpunktes trägt man die Milliliter zugesetztes Dithizon gegen die jeweils gemessene Aktivität auf. Es sind mindestens zwei, besser drei Messungen je Ast der Titrationskurve erforderlich.

a) *Radiometrische Titration mit isotopem Indikator*

In Abb. 2 ist als Beispiel der Aktivitätsverlauf je einer Titration von Silber bzw. Zink dargestellt. Mit schrittweiser Zugabe des Dithizons

Tabelle 1

Kation	Gegeben µg			Gefunden µg	Δ µg	pH	Dithizon µm	Bemerkung
	Träger	Indikator	Indikator + Träger					
Zn^{2+}	13,1	0,3	13,4	13,3	— 0,1	6,7	39,2	Acetatpuffer
(^{65}Zn)				13,5	+ 0,1	6,7	39,2	,,
				13,4	± 0,0	6,7	39,2	,,
	10,4	0,3	10,7	10,6	— 0,1	6,7	39,2	,,
	$9,0_0$	$1,2_0$	$10,2_0$	$10,2_1$	+ $0,0_1$	6,2	35,3	,,
	$9,0_0$	$1,2_0$	$10,2_0$	$10,1_9$	— $0,0_1$	7,0	34,4	,,
	—	$1,2_0$	$1,2_0$	$1,2_4$	+ $0,0_4$	6,7	35,3	,,
	—	$0,6_0$	$0,6_0$	$0,5_8$	— $0,0_2$	6,7	35,3	,,
	$0,3_0$	$0,3_0$	$0,6_0$	$0,6_1$	+ $0,0_1$	6,7	35,3	,,
	—	$0,3_0$	$0,3_0$	$0,3_0$ ± $0,0_1$		6,7	28,2	6 Bestimmungen
Co^{2+}	$10,3_8$	$0,0_2$	$10,4_0$	$10,4_0$	± $0,0_0$	7,0	34,2	Acetatpuffer
(^{60}Co)	$8,7_0$	$0,0_2$	$8,7_2$	$8,8_5$	+ $0,1_3$	7,0	21,6	,,
Ag^+	—	18,3	18,3	18,3	± 0,0	1,0	36,2	mit H_2SO_4
(^{110}Ag)	$9,1_0$	$9,2_0$	$18,3_0$	$18,3_0$	± $0,0_0$	1,0	36,2	,, ,,
	—	$9,2_0$	$9,2_0$	$9,2_3$	+ $0,0_3$	1,0	34,4	,, ,,
Hg^{2+}	—	110,0	110,0	108,6	— 1,4	0,5	62,0	mit H_2SO_4
(^{203}Hg)	—	110,0	110,0	110,0	± 0,0	0,5	62,0	,, ,,

nimmt die Aktivität der wäßrigen Phase ab und erreicht beim Äquivalenzpunkt die Normalzerstreuung.

Weitere Ergebnisse von Titrationen einiger Kationen zeigt Tabelle 1. Danach läßt sich z. B. Zink markiert mit seinem Isotop ^{65}Zn ($\tau = 250$ d) noch in Submikrogrammengen mit ausgezeichneter Genauigkeit bestimmen.

Die angegebenen Bestimmungen wurden jeweils beim optimalen p_H-Wert zur raschen und stöchiometrischen Bildung der primären Dithizonate durchgeführt[9].

b) *Radiometrische Titration mit nicht-isotopem Indikator*

Falls hinsichtlich Strahlungsart und Halbwertszeit kein geeignetes Isotop eines Kations gegeben ist, so besteht die Möglichkeit, seine Bestimmung mit einem nicht-isotopen Indikator vorzunehmen. Voraussetzung sind geeignete Unterschiede in den Instabilitätskonstanten, die

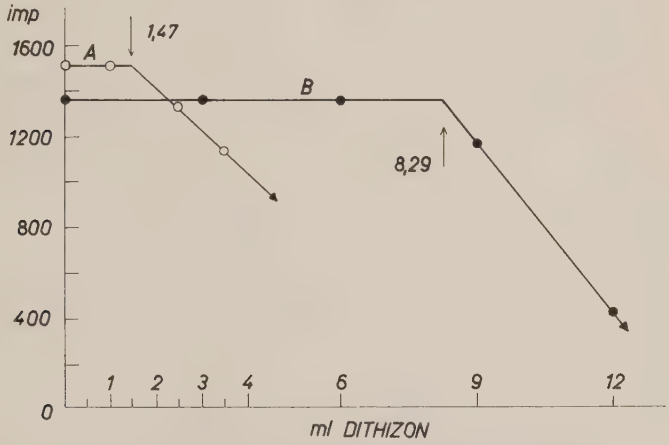


Abb. 3. Radiometrische Titration mit nicht-isotopem Indikator

Abszisse:	ml Dithizon 34,0 μm	
Ordinate:	Imp/min der wäßrigen Phase	
	A	B
	μg Ag	μg Zn
Gegeben:	$5{,}4_0$	$9{,}0_0$
Indikator:	2,4 μg ^{65}Zn bei pH 5,3	0,08 μg ^{60}Co + 1,03 μg Co bei pH 7,0
Gefunden:	$5{,}4_0$	$9{,}0_2$

eine Reaktion des nicht-isotopen Indikators mit Dithizon erst eintreten lassen, sobald das zu bestimmende Kation mit Dithizon ausreagiert hat. Der p_H-Wert wird für das zu ermittelnde Kation günstig gewählt. Eine quantitative Reaktion des Indikators ist nicht nötig, doch muß die Komplexbildung und damit die Aktivitätsabnahme der wäßrigen Phase

linear zur Dithizonzugabe erfolgen. Als Indikatorbeispiele wählten wir ^{60}Co und ^{65}Zn. Um einen günstigen Aktivitätsverlauf nach dem Äquivalenzpunkt zu erhalten, setzten wir dem radioaktiven Indikator jeweils eine geeignete Trägermenge zu.

Abb. 3 zeigt als Beispiele die Bestimmung von Silber (Indikator ^{65}Zn) bzw. Zink (Indikator ^{60}Co). Bis zum Äquivalenzpunkt bleibt nach Dithizonzusatz die Aktivität der wäßrigen Phase konstant und sinkt bei weiterer Zugabe der Maßlösung.

Tabelle 2

Kation	Indikator	Gegeben μg	Gefunden μg	Δ μg	pH	Dithizon μm	Bemerkung
Zn^{2+}	^{60}Co	$9{,}0_0$	$9{,}0_0$	$\pm 0{,}0_0$	7,0	32,4	Acetatpuffer
		$9{,}0_0$	$9{,}0_2$	$+ 0{,}0_2$	7,0	34,0	„
Ag^{+}	^{65}Zn	$10{,}8_0$	$10{,}8_0$	$\pm 0{,}0_0$	5,3	34,0	Acetatpuffer
		$5{,}4_0$	$5{,}4_0$	$\pm 0{,}0_0$	5,3	34,0	„
Cu^{2+}	^{65}Zn	$5{,}0_5$	$5{,}1_0$	$+ 0{,}0_5$	5,3	—	Wirkwert des Dithizons: 1 ml Dithizon entspricht $1{,}3_8$ μg Cu
		$10{,}8_0$	$10{,}8_0$	$\pm 0{,}0_0$	5,3	—	

Tabelle 2 enthält weitere Beispiele dieser Bestimmungsart. Im Falle der Kupfertitration wurde der Wirkungswert des Dithizons an einer Lösung bekannten Kupfergehaltes bei p_H 5,3 ermittelt und dieser Wert als Titer für die Bestimmung an Lösungen unbekannten Kupfergehaltes eingesetzt.

c) *Bestimmung von zwei Kationen in einer Titration*

Prinzipiell ist es möglich, zwei Kationen mit Dithizon in einer Titration hintereinander zu bestimmen, sofern ihre Instabilitätskonstanten genügend weit auseinander liegen und ein geeigneter p_H-Wert gewählt wird. Als Beispiel versuchten wir die Bestimmung von Silber und Zink (^{65}Zn als Indikator) in einer Titration (Abb. 4a).

Nach stöchiometrischer Berechnung werden bei p_H 6 konstante Minuswerte um 9% an Silber erhalten, die durch teilweise Bildung des sekundären Silberdithizonates erklärbar sind. Bestimmt man an Lösungen bekannten Silbergehaltes den Wirkungswert der Dithizonlösung bei p_H 6 und verwendet diesen Titer bei Lösungen unbekannten Silbergehaltes, so erhält man richtige Ergebnisse. Die Bildung des Zinkdithizonates verläuft bei p_H 6 stöchiometrisch.

Als zweites Beispiel untersuchten wir die Bestimmung von Kupfer und Zink (^{65}Zn als Indikator) in einer radiometrischen Titration (Abb. 4 b).

Versucht man bei p_H 5,8 beide Kationen zu titrieren, so erhält man für Kupfer offenbar durch Bildung des sekundären Kupferdithizonates Minuswerte. Weiters ist zu sehen, daß die Aktivität bereits vor Erreichen des Äquivalenzpunktes für Kupfer absinkt, so daß Zink schon während der Kupferreaktion mitextrahiert wurde. Addiert man diese mitextrahierte Zinkmenge zu jener, die nach dem Kupfer bestimmt wird, so erhält man für Zink den richtigen Wert. Um diese Schwierigkeit

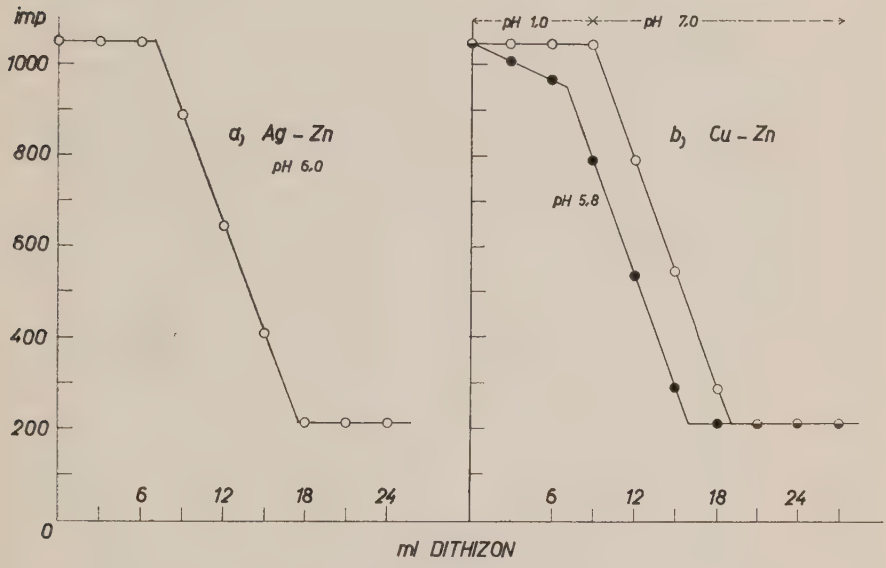


Abb. 4. Radiometrische Titration von zwei Kationen ohne und mit pH-Wert-Änderung

Abszisse: ml Dithizon 34,6 μm
Ordinate: Imp/min der wäßrigen Phase

	a) μg Ag	μg Zn	b) μg Cu	μg Zn
Gegeben:	32,4	11,0	10,1	11,0
Indikator:	—	^{65}Zn	—	^{65}Zn
Gefunden:	29,5	11,0 pH 6,0	7,9	9,9 pH 5,8 —●—
			9,9	11,2 pH 1,0 bzw. 7,0 —○—

zu umgehen, titrierten wir zunächst extraktiv bei p_H 1,0 (mit Schwefelsäure) das Kupfer — Zink reagiert bei diesem p_H-Wert nicht — und änderten den p_H-Wert auf 7,0 durch Zugabe von Natronlauge unmittelbar vor dem Äquivalenzpunkt. Der Zeitpunkt der p_H-Wertänderung ist durch das Auftreten der Mischfarbe zwischen Kupferdithizonat und überschüssigem Dithizon gegeben. Die Volumvergrößerung der wäßrigen Phase durch die Neutralisation war hinsichtlich einer Korrektur der Aktivitätsmessung zu vernachlässigen. Nun konnte das Zink störungsfrei und der stöchiometrischen Berechnung entsprechend titriert werden.

d) *Bestimmung von drei Kationen in einer Titration*

Analog der Titration von zwei Kationen in einem Gang besteht die Möglichkeit, das Prinzip auf die Erfassung von drei Kationen zu erweitern. Als Beispiel wählten wir die Bestimmung von Quecksilber, Silber und Zink (Abb. 5).

Quecksilber und Zink müssen in diesem Fall mit ihren Isotopen markiert sein. Die Aktivität sinkt bei Titration des Quecksilbers und

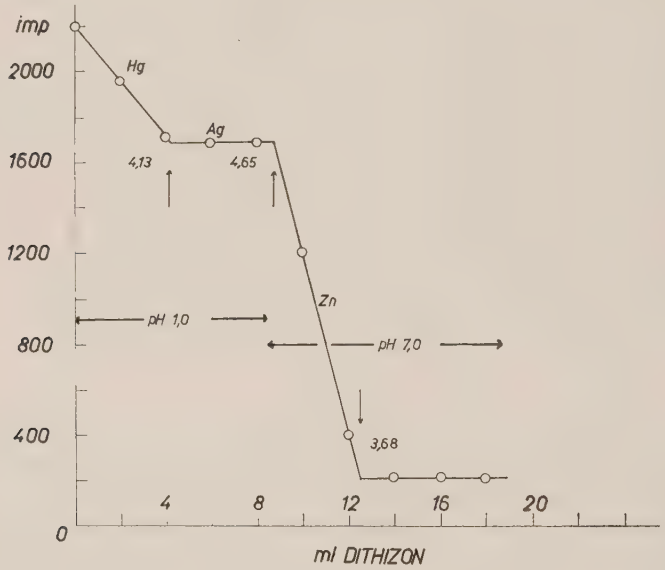


Abb. 5. Radiometrische Titration von Hg, Ag, Zn mit pH-Wert-Änderung

Abszisse: ml Dithizon 53,2 μm

Ordinate: Imp/min der wäßrigen Phase

	μg Hg	μg Ag	μg Zn
Gegeben:	22,0	27,0	6,2
Indikator:	^{203}Hg	—	^{65}Zn
Gefunden:	22,0	26,7	6,4

bleibt während der Reaktion des Silbers konstant, um bei jener des Zinks bis zur Normalzerstreuung abzufallen. Die Bestimmung von Quecksilber und Silber nebeneinander gelingt bei p_H 1 (mit Schwefelsäure). Bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt für Silber ist der p_H-Wert durch Zusatz von Natronlauge auf etwa 7 zu bringen, damit die extraktive Titration von Zink stöchiometrisch verläuft. Mit dieser Methodik erhält man befriedigende Ergebnisse im Mikrogrammbereich.

II. Indirekte extraktive Titration

Der Verlauf indirekter extraktiver Titrationen kann ebenfalls radiometrisch verfolgt werden. Als Beispiel sei die Bestimmung des Palladiums angeführt. Dieses Kation läßt sich direkt extraktiv schlecht erfassen, da es in großer Verdünnung nur träge reagiert. Der Endpunkt stellt sich schleppend ein. Mit einem Überschuß an Dithizon verläuft die Reaktion jedoch rasch und quantitativ. Wir wählten daher folgende Methode:

Die Palladium enthaltende Lösung (20 ml) wurde in einem siliconierten 50-ml-Schütteltrichter mit einem Überschuß an Dithizonlösung bekannten Titers extrahiert. Die organische Phase (12 ml) ließ man in das Titrationsgefäß des Meßkopfes für radiometrische Titrationen ab. In diesem befand sich bereits eine bekannte Silbermenge, markiert mit ^{110}Ag. Bei gründlicher Durchmischung der beiden Phasen reagiert das vom Palladium unverbrauchte Dithizon mit einem Teil des im Überschuß vorhandenen Silbers. Nach Ablassen der Dithizonate wurde der Rest an Silber direkt radiometrisch titriert. Die verbrauchten Milliliter Dithizon für Palladium ergeben sich durch Abzug des theoretischen Verbrauches für die Gesamtmenge Silber von der Summe aus dem vorgelegten Dithizon und dem praktischen Verbrauch für den Rest an Silber.

Im vorliegenden Falle waren z. B. 14,0 μg Pd gegeben, gefunden wurden 13,9 μg.

III. Radiochemische Schnellbestimmung von Kupfer mit Dithizon und ^{65}Zn

Aufbauend auf dem Prinzip der indirekten radiometrischen Titration versuchten wir eine Schnellbestimmung von Kationen, die auf eine Verfolgung des Aktivitätsverlaufes bei der Rücktitration verzichtet. Es genügen für eine solche Methode zwei Aktivitätsmessungen: a) Die Gesamtaktivität der zur Rückmessung im Überschuß vorgelegten Maßlösung und b) die Restaktivität der wäßrigen Phase nach Reaktion mit dem unverbrauchten Dithizon. Diese Maßlösung eines Kations — mit seinem Isotop markiert — muß in ihrem Titer bekannt sein. Weiters muß eine Verdrängung des zu bestimmenden Kations aus seinem Komplex ausgeschlossen sein. Die Bestimmung von Kupfer wurde von uns wie folgt durchgeführt:

Extraktion des Kupfers (in 15 ml Lösung, p_H 4,4) mit überschüssigem Dithizon in einem siliconierten Schütteltrichter. Einpipettieren der Zn(^{65}Zn)-Maßlösung (p_H 7) in das Titrationsgefäß. Aktivitätsmessung. Einrühren der das Kupferdithizonat mit überschüssigem Dithizon enthaltenden organischen Phase. Abtrennung der organischen Phase. Aktivitätsmessung.

Die Tabelle 3 enthält die Daten zweier derart durchgeführter Bestimmungen.

Tabelle 3

Gegeben µg Cu	Gefunden µg Cu	$Zn(^{65}Zn)$-Lösung vorher Imp/min	$Zn(^{65}Zn)$-Lösung vorher µg	$Zn(^{65}Zn)$-Lösung nachher Imp/min	$Zn(^{65}Zn)$-Lösung nachher µg	Vorgelegtes Dithizon ml	Vorgelegtes Dithizon µm	Verbrauch ml Dithizon $Zn(^{65}Zn)$	Verbrauch ml Dithizon Cu
5,0	4,9	3494	$6{,}0_0$	2254	$3{,}8_6$	8	32,7	3,32	4,68
30,3	30,2	4540	$11{,}6_0$	1240	$3{,}2_0$	8	151,0	1,74	6,26

Diskussion

Durch die radiometrische Titration ist eine Erweiterung der bisher üblichen maßanalytischen Verfahren gegeben. Um einen Titrationsverlauf aktivitätsmäßig verfolgen zu können, muß das gebildete Reaktionsprodukt entweder als Niederschlag oder als extrahierbarer Komplex laufend entfernt werden. Auf die begrenzte Leistung und die experimentellen Schwierigkeiten der radiometrischen Fällungstitration wurde einleitend hingewiesen. Demgegenüber ist die extraktive radiometrische Titration leistungsfähig und experimentell leicht durchführbar. Die hierfür vorgeschlagene Apparatur gestattet kontinuierliches Arbeiten bei günstiger Meßanordnung für die Aktivität. Man kann damit auch auf einfache Weise Extraktionsgleichgewichte studieren.

Gegenüber der klassischen extraktiven Titration besitzt ihre radiometrische Ausführungsform folgende Vorteile: Wegfall einer Indikatorkorrektur, Leistungssteigerung um ein bis zwei Zehnerpotenzen bei größerer Genauigkeit. Die vorliegenden ersten Ergebnisse wurden durchwegs mit Dithizon erhalten. Es besteht jedoch die Möglichkeit, auch andere Komplexbildner, wie etwa Oxin, Dithiocarbamat u. a. zu verwenden. Es sind weder farbige Komplexe noch andere Indikatoren notwendig, da die Endpunktsbestimmung davon unabhängig ist.

Die Titration mit isotopem Indikator ist nur dann durchführbar, wenn radioaktive Isotope geeigneter Halbwertszeit, Strahlungsart und genügend großer spezifischer Aktivität vorliegen. Zum Beispiel wäre eine Bestimmung von Kupfer mit seinem Isotop ^{64}Cu ($\tau = 12{,}8$ Stunden) infolge seiner geringen Halbwertszeit schwierig. Hier bewährt sich die Verwendung eines nicht-isotopen Indikators. Besonders geeignet erwies sich nach unseren Untersuchungen das ^{65}Zn, da seine Halbwertszeit sowie Strahlung günstig sind und sein Dithizonat eine geeignete Instabilitätskonstante besitzt. Seine Verwendung gestattet die Bestimmung einer Reihe von Kationen.

Unsere Versuche, zwei bzw. drei Kationen in einer Titration zu erfassen, erbrachten nur dann richtige Ergebnisse, wenn während der

Titration geeignete p_H-Wert-Änderungen vorgenommen wurden. Demgegenüber berichteten kürzlich *Korenman* und Mitarbeiter[8] über eine Bestimmung von Kupfer und Zink in einer Titration ohne Angabe einer p_H-Änderung.

Am Beispiel der Palladiumbestimmung wird demonstriert, daß auch indirekte Titrationen radiometrisch verfolgt werden können. Dabei ist es möglich, das zu bestimmende Kation bei günstigem p_H-Wert mit überschüssigem Dithizon zu extrahieren. Die Rücktitration erfolgt wieder bei günstigem p_H für das in der Maßlösung radioaktiv markierte Kation. Dieselben günstigen Bedingungen verwendeten wir bei der beschriebenen Möglichkeit der radiochemischen Schnellbestimmung von Kationen, die wir am Beispiel des Kupfers zeigen. Dieses Prinzip erscheint für die Bestimmung zahlreicher Kationen geeignet, worüber zu gegebenem Zeitpunkt berichtet werden wird.

Wie aus der Tabelle 1 zu entnehmen ist, gelingt noch die Bestimmung von 0,3 μg Zink mit einer Standardabweichung von $\pm$ 0,01 μg. Sofern es möglich sein wird, die Verunreinigungen auszuschalten, sollte bei Wahl einer empfindlicheren Meßanordnung, z. B. Szintillationszählern, eine weitere Leistungssteigerung erzielbar sein. Theoretisch könnte die gleiche Empfindlichkeit wie bei der Aktivierungsanalyse erhalten werden, da in beiden Fällen die Grenze durch die höchste erreichbare spezifische Aktivität gesetzt ist.

Zusammenfassung

Das Prinzip der extraktiven radiometrischen Titration wird erläutert. Zur praktischen Durchführung wurde ein Meßkopf mit Rühreinrichtung und automatischer Ablaufsperre entwickelt. Erste Ergebnisse der direkten und indirekten extraktiven Titration einiger Kationen mit isotopem bzw. nicht-isotopem Indikator unter Verwendung von Dithizon werden mitgeteilt. Die Möglichkeit einer radiochemischen Schnellbestimmung geeigneter Kationen ist an Hand einer Kupferbestimmung beschrieben. Als Vorteile der radiometrischen Methoden sind gegenüber der klassischen extraktiven Titration der Wegfall einer Indikatorkorrektur und eine Leistungssteigerung um ein bis zwei Zehnerpotenzen bis zur Erfassung von Submikrogrammengen bei geringerer Standardabweichung anzusehen.

Summary

The principle of extractive radiometric titration is explained. For practical operations, a measuring head provided with a stirring device and an automatic discharge seal have been developed. Initial results have been reported of the direct and indirect titration of several cations with isotopic or nonisotopic indicator with the use of dithizone. The possibility of a radioactive rapid determination of suitable cations has been described using a determination of copper as an example. The radiometric methods have the advantages

over the classical extractive procedure of the elimination of any indicator correction and an increased efficiency of one or two powers of ten down to the handling of submicrogram amounts with a much lower standard deviation.

Résumé

On explique le principe du titrage radiométrique par extraction. Pour la réalisation pratique, une sonde électronique a été mise au point avec équipement pour l'agitation et arrêt automatique de l'écoulement. On communique les premiers résultats des titrages par extraction, directs et indirects, de quelques cations avec des indicateurs isotopiques ou non et emploi de la dithizone. A l'aide d'un dosage du cuivre, on montre la possibilité d'un dosage radiométrique rapide approprié au cation. Les avantages des méthodes radiométriques par rapport aux titrages extractifs classiques, sont la suppression de l'erreur d'indicateur et une augmentation du rendement qui permet d'envisager une quantité de matière 10 à 100 fois plus petite de façon à atteindre le domaine de la submicro-analyse et avec des déviations standards plus faibles.

Literatur

[1] *F. Sadek* und *H. Flaschka*, XV. Kongreß der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (Analytische Chemie) — Actas do Congresso — I. Vol., 1—43, Lissabon, 1957.

[2] *A. Langer*, J. Physical Chem. **45**, 639 (1954); Analyt. Chemistry **22**, 1288 (1950).

[3] *D. W. Moeller, J. G. Terrill* und *M. S. Seal*, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf P/233, 49 (1956).

[4] *I. P. Alimarin*, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf P/706, 60 (1956); Chem. Anal., Warschau, **2**, 297 (1957).

[5] *I. F. Duncan* und *F. G. Thomas*, J. Inorg. Nuclear Chem. **4**, 376 (1957).

[6] *I. M. Korenman, F. R. Sheyanova, N. M. Mezina* und *M. I. Ostasheva*, Zhur. Anal. Khim. **12**, 48 (1957).

[7] *E. Broda* und *T. Schönfeld*, Handbuch der mikrochemischen Methoden, 2. Band. Wien: Springer-Verlag. 1955. S. 137.

[8] *I. M. Korenman, F. R. Sheyanova, L. V. Gorbunova* und *N. K. Romanova*, Trudy Khim. i Khim. Tekhnol. **1958**, 109.

[9] *G. Iwantscheff*, Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1958.

Washington Singer Laboratories, The University, Exeter, Devon. Great Britain

Differential Electrolytic Potentiometry. IV*

Application to Micro Coulometric Titrimetry

The determination of hydrazine at microgram levels

By

E. Bishop

With 2 Figures

(Received April 29, 1960)

The convenience of coulometric generation of titrant on the micro-scale was adumbrated in the first part of this series[1] for the realisation of the simplicity and advantages of the differential electrolytic potentiometric method of end-point location. A preliminary report on the marriage of D. E. P. with microcoulometry has already been made[2]. *Rogers*[3] has applied direct coulometric analysis most elegantly to the determination of submicrogram amounts of metals, and coulometric titrimetry has been used by *Cooke*, *Reilley* and *Furman*[4] for the determination of 0.003 μg of manganese and by *Meites*[5] for determinations of 0.05 microequivalent of cerium and chromium, 0.01 microequivalent of manganese and 0.03 microequivalent of vanadium. These determinations however have all been conducted with macro volumes of solution, and only *Schreiber* and *Cooke*[6] have worked on microvolumes of solution.

These authors used visual indicators for location of the end-point in volumes of 10 μl held as a drop an a coated microscope slide, with generating electrodes of fine wire dipping into the drop, which was stirred by a vibrator. For potentiometric titration a capillary calomel electrode was added, and a plugged capillary tube was used to isolate the auxiliary generating electrode if necessary. One electrode could be eliminated by substituting a piece of platinum foil for the microscope slide. In this way they were able to perform acid-base and iodine-arsenic(III) titrations with reasonable accuracy.

* On the occasion of the hundredth return of *Friedrich Emich*'s birthday.

The success of the titration platform[1] has led to the inclusion of coulometric electrodes in further extension of the principle of incorporating electrodes in the support for the solution. Development work has been done on a titration cup of capacity 500 μl and on a jacketed titration platform of capacity 50 μl. The choice of a suitable test reaction for this investigation fell on the oxidation of hydrazine by anodically generated bromine. The selection was made on the following grounds: 1. hydrazine has not previously been determined coulometrically, 2. the anodic generation of bromine is recognised as being 100% efficient, and furthermore hydrazine is itself the subject of an anodic process of high efficiency[7], and 3. the hydrazine-bromine reaction is eminently suited to D. E. P.[8] and has been very thoroughly investigated[9].

Differential electrolytic potentiometry (D. E. P.) consists in measuring the potential set up by the passage of a minute current through a pair of electrodes immersed in the stirred titration solution. The nature of the response depends on the nature of the electroactive species in the solution[1,8]. If both oxidant and reductant are reversibly electrolysed at the respective differential electrodes, the potential remains small till the end-point, rises to a sharp peak and returns to a low value, giving[8] a reaction and curve of type 1. If one of the species is not reversibly electrolysed, then the appropriate electrode is inactive, and reactions and curves of type 2 result. Assuming the oxidant to be added to the reductant, then if the oxidant is not reversibly electrolysed, the differential cathode is inactive and a curve of type 2*a* results in which the potential remains low till the equivalence point, when it rises vertically to a sharp peak and then falls off slightly. If the reductant is not reversibly electrolysed, it is the differential anode which is inactive, and a curve of type 2*b* results in which the potential attains a high value, rises to a sharp peak at the equivalence point and then falls abruptly to near zero. Should the reductant be added to the oxidant, the type 2 curves are inverted. Because type 2 reactions are electrically more simple and a full study of type 2*b* has been published[9], an example of this type has been chosen for preliminary investigation of coulometric titrimetry.

Experimental

Apparatus

Titration Cup. The 0.5-ml titration cup is shown in Fig. 1. It is made of soda glass to facilitate the making of the numerous platinum-glass seals. Though shown on two levels, the 22 s. w. g. binding posts are actually symmetrically disposed at 120° to each other on one level, the connection to the working coulometric electrode being identified by being a different length. This arrangement permits easier fabrication.

The electrode wires are welded to the 30 s. w. g. internal connections, grouped by sealing into two beads of glass, a third larger bead of glass sealed on to form the base of the cup, and the wires cut to the required size. This larger bead is then sealed into the end of a piece of tubing of the appropriate diameter for the cup. The bottom ends of the internal connecting wires are then trimmed and welded to the binding

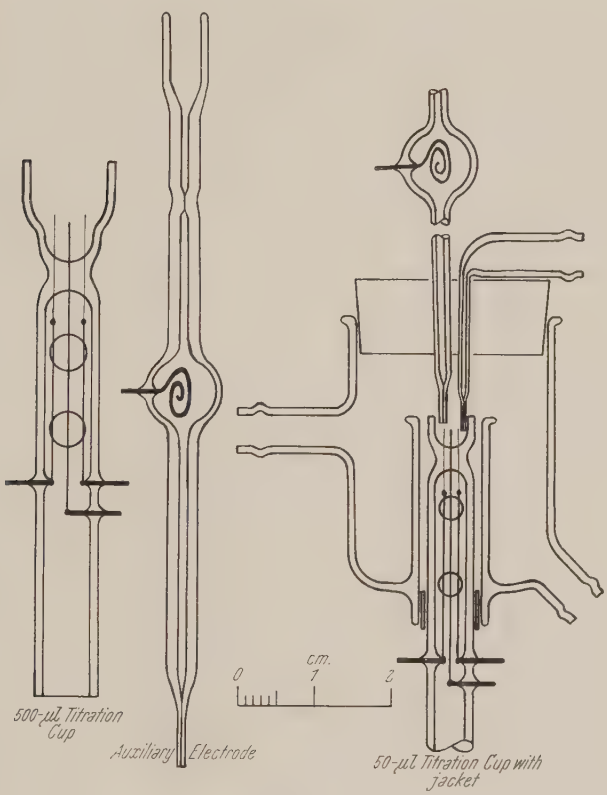


Fig. 1

posts – short lengths of 22 s. w. g. platinum. These are straightened out and a piece of glass tubing (the pillar) is slipped over the assembly and sealed to the bottom of the large glass bead previously sealed to the cup tubing. The pillar is then cut at the binding post welds, and the binding posts are bent back to right angles and sealed to the cut edge of the pillar. Now the lower part of the pillar is sealed on again where it was previously cut. Finally the cup is cut and ground to the correct size – in this case 500 μl. Four-electrode assemblies are similarly constructed with the binding posts arranged at 90° to each other. Silver

or gold electrodes are beaded with blue glass for sealing. Mercury plated gold electrodes are made by commoning all the other electrodes in the cup and connecting them to the anode supply. The gold electrode is then made the cathode in the appropriate mercury salt electrolyte. Instead of using the bead method of construction outlined above, the seal at the base of the cup can be made by shrinking the glass tubing on to the electrode wires.

The micro cup (50 μl) is similarly constructed, but is furnished in addition with a jacket which serves either as a moist chamber or as a temperature regulator. In the former case, the jacket may be charged with moist cotton or glass wool, or the blow-off nitrogen from the pressure regulator may be passed through the jacket. For the maintenance of constant temperature, water from a thermostat tank is pumped through the chamber by means of a Circotherm regulator. The nitrogen used for stirring provides an inert atmosphere.

Auxiliary electrodes. One end of a piece of 22 s. w. g. platinum wire is coiled into a small spiral and a small blob of glass is sealed on near the spiral. Two pieces of soda glass tubing are flared out at the ends and sealed together on the glass blob on the electrode. The joint is blown to a bulb of about 1 cm diameter. Glass is gathered at the lower end of the bulb and drawn to a thick walled capillary of about 1 mm internal diameter. A tip is formed by drawing down to about 0.1 mm internal diameter, cutting and polishing. The narrow jet serves to minimise diffusion of electrolyte. A similar capillary is drawn at the upper end of the bulb, terminating in a cup at the top through which suction may be applied. Halfway along this capillary a constriction is made about 0.05 mm in internal diameter which serves as a capillary lock and retains electrolyte in the chamber. When silver is used as the electrode material, blue glass is used for the seal. The auxiliary electrode reaction must be one which does not evolve any gas, otherwise the electrolyte would be ejected into the titration cup. For an auxiliary cathode, deposition of a metal well below hydrogen in the electromotive series, or with a high hydrogen overpotential is suitable. As an additional precaution against diffusion, the catholyte should be as closely similar in nature and concentration to the anolyte as possible, and should contain or generate nothing which would be oxidisable at the working anode in competition with the proper anodic reaction. The cation chosen for deposition should therefore be incapable of oxidation by the generated oxidant, and the anion should be the same in both anolyte and catholyte. For the present application, the first choice of catholyte fell on copper sulphate dissolved in the same supporting electrolyte (1.0 *M* hydrochloric acid–0.1 *M* potassium bromide) as is used for the anolyte. For an auxiliary anode, anodic dissolution of an appropriate metal is suitable if the supporting electrolyte

is of a convenient nature. In halide media, deposition of halide on an auxiliary silver anode is satisfactory.

Stirring. With the ultra micro (1.0 μl) titration platform[1] the natural vibration of the burette tip evidently afforded adequate stirring, but with the larger volumes and more rapid titration of the present methods, vibrators did not give efficient mixing, and resort was had to stirring by a stream of gas bubbles. That a fine capillary jet of the correct size bent to the proper angle gave excellent mixing was checked by observation of the behaviour of a suspension of lead iodide by means of a low power microscope. The nitrogen is conditioned by bubbling through a solution consisting of one part of supporting electrolyte and one part of water. The water vapour tension should then be higher than that in the titration cup, so that evaporation should be prevented. Since the cylinder head reducing valve did not give a sufficiently delicate control of pressure, a simple pressure regulator was included. This consists of a 2-mm bore capillary dipping into water in a boiling tube to which a side arm vent has been added. The blow-off nitrogen contains even more water vapour and can be used for flushing the moist chamber of the 50 μl titration cup. The pressure and delivery rate of stirring nitrogen is regulated by raising or lowering the level of the capillary tube.

The auxiliary electrode and the gas capillary are conveniently supported by a pierced cork. This may be fitted into the top of the jacket of the 50-μl titration cup or be held in a clamp above the 500-μl titration cup.

The coulometric circuit. The largest current required being of the order of 1 mA, the simple and rather crude circuit shown proved adequate. A 240 volt H. T. battery supplies the current, which is regulated by the decade resistance box made up from high stability $\pm$ 1% 2-watt cracked carbon resistors in four decades of $1–10 \cdot 10^4$, 10^5, 10^6, and 10^7 ohms respectively and a 50-watt wire-wound precision potentiometer of 10^4 ohms. A switch enables the polarity to be reversed without disturbing the connections. The current is monitored by multi-range precision grade Sangamo-Weston microammeters and measured by the IR drop across a standard resistor of appropriate value, the potential being measured by a Doran dual purpose potentiometer–valve voltmeter. Time is measured by a non-flyback five-beat stopclock, which was checked against the National Physical Laboratory standard frequency transmission from *Rugby*. The stop/start bar of the clock and the on/off switch of the coulometer are simultaneously operated by hand. The reaction time-synchronisation error is of the order of 0.1 second per operation. In operation, the generating current could be controlled, by adjustment of the decade resistance, to within $\pm$ 0.01%, and if allowed to run free without adjustment, was found to remain constant during a run to within $\pm$ 0.04%. For generating currents above 1 mA, the

source voltage is increased, and decreased for generating currents below 10 μA.

The D. E. P. circuit. The two D. E. P. electrodes in the titration cup should be of known length and diameter so that the correct differentiating current can be calculated. It is convenient to have the electrodes the same size, but in reactions of type 2*b*, to which the present determination belongs, the cathode should be equal to or greater than the anode in area[9]. For type 2*b* reactions the cathode current density should not exceed 1.0 μA/cm^2 and the ballast load (product of source voltage and

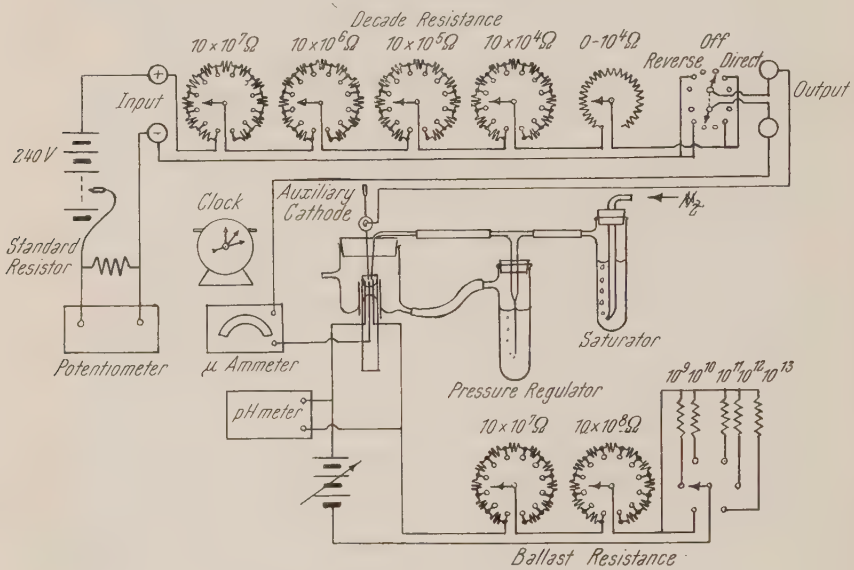


Fig. 2

ballast resistance) should exceed 10^8 volt-ohms[9]. For example, for 45 s. w. g. electrodes 5 mm long (0.0125 cm^2) a source voltage of 2 volts and a ballast resistance of 200 Megohms (ballast load $4 \cdot 10^8$ volt-ohms) giving a current of 10 nanoamps and a cathode current density of 0.8 μA/cm^2 was used. This gave rapid equilibration and large changes of potential. The potential was at first measured by high impedance valve potentiometers (Marconi TF 717 A or Doran M 4989 pH meters), but, while accurate and sensitive, this created difficulties of manipulation, since so many adjustments had to be made so quickly. A direct-reading pH meter (Pye 11085) was therefore substituted, which though of a lower order of input impedance, proved entirely adequate, so great is the reserve sensitivity of the method.

Pipettes. Pregl type E-Mil transfer pipettes were at first used for volumes of 0.02 to 0.2 ml, but the precision of the method proved to be considerably better than the precision of the pipettes. An Agla micrometer syringe burette was tried without affording any improvement, and for the most precise work it was found necessary to weigh the amount of solution transferred, either in the titration cup or in the pipette.

Solutions

A $2.5 \cdot 10^{-2}$ *M* solution of hydrazine sulphate in 1.0 *M* hydrochloric acid–0.1 *M* potassium bromide solution was prepared by direct weighing from a sample of the compound recrystallised five times and dried at 100° C. Dilutions of $2.5 \cdot 10^{-3}$, 10^{-4}, 10^{-5} and 10^{-6} *M* were prepared under standard conditions in calibrated glassware with the addition of purified hydrochloric acid and potassium bromide to give final concentrations of 1.0 *M* and 0.1 *M* respectively in each case, and the densities were determined.

For convenience, the supporting electrolyte was prepared as a concentrated solution, 5.0 *M* in hydrochloric acid and 0.5 *M* in potassium bromide. To two litres of this solution, 0.01667 *M* potassium bromate was added until the colour of bromine was perceptible ($\sim$ 1 ml) and nitrogen bubbled through the solution for 20 minutes. This solution together with conductivity water was used for preparing the hydrazine solutions and also by five-fold dilution for preparing the supporting electrolyte solution for investigation of blanks.

Procedure

Sufficient supporting electrolyte is added to the titration cup adequately to cover the electrodes, the nitrogen flow is adjusted and allowed to stabilise, the generation rate is adjusted to the required value by means of the decade resistance, and the D. E. P. ballast resistance is set. In type 2*b* reactions the D. E. P. potential can also be checked. The coulometer supply is switched off, the auxiliary electrode chamber/nitrogen delivery tube raised and rinsed off, the connections (made by crocodile clips) to the titration cup broken and the cup rinsed out. The cup is remounted and the leads connected. The nitrogen supply is not interrupted during this process. An aliqout of the standard solution, or the sample dissolved in a known volume of supporting electrolyte, is transferred to the titration cup. If necessary, a measured volume of supporting electrolyte is added to cover the electrodes completely, otherwise the advantage of this type of vessel, i. e. that electrodes are completely immersed and there are no air-liquid interfaces on them, would be lost. Furthermore, when generating a volatile titrant, as in this case, the work-

ing electrode should be well covered to prevent losses. The nitrogen is allowed to bubble through the solution for one minute, then the coulometer supply is switched on and the clock started. The IR drop is checked at short intervals, and the current is adjusted, if necessary, by means of the decade resistance to maintain a constant level. At the endpoint, coulometer current and clock are stopped.

To attain greater precision, generation may be continued to within 5–10 seconds before the expected end-point, clock and current turned off, the coulometer resistance adjusted to a lower rate, say one-tenth, the clock read, and generation then continued to the end-point. The quantity of substance being determined is calculated from time and current values by Faraday's Second Law of Electrolysis.

The end-point. In reactions of type 2*b* and in the titration of hydrazine in particular, the differential potential attains a high value, peaks at the equivalence point and drops abruptly to zero. In coulometric titration with the equipment described the behaviour of the differential potentials depends on the conditions. The lower the hydrazine concentration the higher the differential potential becomes, as expected. During titration, the potential follows one of three general trends. At high concentrations and generation currents, the potential falls slowly to a flat minimum, recovers to a peak, then drops abruptly to zero. As concentration and generation current are reduced, the initial fall becomes less and may even be replaced by a slow rise followed by a small peak and a less abrupt fall. At very low concentrations and generation rates the potential falls continuously, slowly at first and then abruptly. If the differential current is of the correct value, then the true end-point sensed by the electrodes occurs at the peak value of the differential potential and coincides with the equivalence point at the electrode surfaces. Coulometric titration, however, is continuous titration, and neither reaction nor mixing is instantaneous, so that while the electrodes reflect accurately and very rapidly the situation at their surface, the equivalence point throughout the bulk of the solution is not necessarily at the instant when the differential potential first peaks. Though the conditions of ordinary volumetric titration can be simulated on the macro scale with efficient mechanical stirring and incremental generation of bromine, this is time consuming and, on the micro scale, inconvenient. It has been found more convenient in practice to take as the end-point some reproducible phenomenon, and to apply to this a correction which simultaneously enbraces the blank. There are several reproducible points which may be used for this purpose; among them, in order of time, are the peak potential, the beginning of the fall (say a drop of 10 or 20 mV), some definite, large amount of fall (say 100, 150, 200, 300 mV), or the point at which there is a sudden increase in the time required for the potential to recover from its low,

or nil, value to some given figure such as 150 mV. A few runs on known samples quickly indicate whether any particular point is to be preferred. Often there is little to choose in reproducibility, and then the selected type of end-point becomes a matter of personal preference. Examples of different end-points are shown in the results below. The correction for a given generation rate and volume of solution is readily and quickly determined by a series of runs on known samples.

The blank included in this correction is a complex quantity, and does not represent solely the minute amount of oxidisable matter in the supporting electrolyte. It also includes the oxidation of a very small amount of oxidisable matter in the nitrogen, probably oil mist which is too finely dispersed to be filtered out. The blank further embraces the generation of enough bromine to raise the redox potential of the solution sufficiently to trigger the differentiation of the electrodes. These three factors are extremely small at high generation rates. At very low generation rates, however, a further effect becomes appreciable, which is just detectable at 10 μA, and becomes dominant at 1 μA. This is loss of bromine due partly to volatilisation in the stream of nitrogen and partly to hydrolysis to bromide and hypobromous acid, which latter decomposes, probably photochemically, with loss of oxygen. At such low generation rates and concentrations, and under the solution conditions examined for this report, this loss becomes comparable with the reaction rate and even exceeds it. Satisfactory results are obtained at 10 μA, and even at 5 μA, but the blank becomes large at 2 μA, while at 1 μA the end-point may be delayed for 30–60 minutes. Consequently, generation rates lower than 10 μA under the present conditions are not recommended. The mixing delay, but not the reaction lag, is included in a blank carried out on the supporting electrolyte, and such blanks agree fairly well with the correction determined using known samples. Other experimental errors arise from inaccuracies in the standard resistor used to measure the generating current and in the timing device. All the factors contributing to the blank have been separately investigated and evaluated, but it is considered adequate and most convenient in practice to determine a correction for each generation rate by running known samples to the selected end-point. This correction then embraces all the factors involved in the blank as well as any reaction lag and instrumental inaccuracies.

Results

Results of series of consecutive runs for each generation rate, concentration and cup size are given in Table II. In each case a previously determined correction was applied. The magnitude of the correction and the type of end-point used are shown in Table I. Where dual gener-

Table I. Types of end-points used and corrections applied

Cup size, μl	Sample size, μl	Sample concn. M	Generation rate, μA	Type of end-point	Correction applied, secs
500	400	$2.5 \cdot 10^{-3}$	1000	Recovery time	— 7.6
			1000/100	greater than	— 7.6
		$2.5 \cdot 10^{-4}$	100	30 secs	— 9.2
			100/10		— 8.3
		$2.5 \cdot 10^{-5}$	10	Drop of 100 mV	— 25.4
		$2.5 \cdot 10^{-6}$	10		— 36.4
50	25	$2.5 \cdot 10^{-2}$	1000	Drop of 20 mV	+ 12.5
			1000/100		+ 3.5
		$2.5 \cdot 10^{-3}$	100	Drop of 20 mV	+ 27.0
			100/10	Drop of 200 mV	— 5.1
		$2.5 \cdot 10^{-4}$	10	Drop of 100 mV	+ 15.0
		$2.5 \cdot 10^{-5}$	10	Drop of 150 mV	— 20.4

Table II. Coulometric Titration of Hydrazine
Conditions as given in Table I

A. 500 μl Cup Sample diluted if necessary to 400 μl with supporting electrolyte				B. 50 μg Cup			
Run No.	μg of N_2H_4 Taken	μg of N_2H_4 Found	Error %	Run No.	μg of N_2H_4 Taken	μg of N_2H_4 Found	Error %
Generating Current 1000 μA							
292	30.26	30.21	— 0.17	353	20.91	21.03	+ 0.56
293	30.41	30.56	+ 0.48	354	20.99	21.45	+ 2.18
294	30.35	30.19	— 0.52	355	20.77	20.78	+ 0.08
295	30.27	30.29	— 0.08	356	21.06	20.88	— 0.47
296	30.51	30.52	+ 0.03	357	20.99	21.00	+ 0.04
297	30.33	30.29	— 0.12	358	21.14	20.47	— 3.18
298	15.23	15.30	+ 0.44	359	20.91	21.25	+ 1.59
299	15.14	15.15	+ 0.05	360	21.06	21.03	— 0.16
300	15.19	15.05	— 0.95	361	20.84	20.50	— 1.63
301	15.11	15.11	+ 0.03	362	21.14	21.10	— 0.20
		Mean ...	— 0.08			Mean ...	— 0.02
Generating Current 1000/100 μA							
282	30.33	30.33	+ 0.01	363	20.99	20.98	— 0.04
283	30.26	30.24	— 0.06	364	20.77	21.01	+ 1.18
284	30.54	30.52	— 0.04	365	21.06	21.08	+ 0.08
285	30.18	30.20	+ 0.05	366	20.92	20.89	— 0.10
286	30.45	30.45	— 0.01	367	20.74	20.62	— 0.65
287	30.35	30.35	0	368	20.99	21.09	+ 0.47
288	15.19	15.18	— 0.07	369	21.14	21.12	— 0.06
289	15.05	15.06	+ 0.12	370	20.84	20.80	— 0.20
290	15.10	15.10	0	371	21.06	21.07	— 0.16
291	15.15	15.15	0	372	21.21	20.83	— 1.74
		Mean ...	0			Mean ...	— 0.12

(Table 2 continued)

A. 500 μl Cup Sample diluted if necessary to 400 μl with supporting electrolyte				B. 50 μg Cup			
Run No.	μg of N_2H_4		Error %	Run No.	μg of N_2H_4		Error %
	Taken	Found			Taken	Found	
			Generating Current 100 μA				
234	3.021	3.023	+ 0.14	342	2.102	2.077	— 1.18
235	3.038	3.037	— 0.01	343	2.097	2.097	+ 0.02
236	3.027	3.022	— 0.16	344	2.082	2.119	+ 1.80
237	3.056	3.059	+ 0.10	345	2.127	2.124	— 0.16
238	3.030	3.027	— 0.07	346	2.104	2.106	+ 0.08
239	1.518	1.516	— 0.11	347	2.112	2.096	— 0.79
240	1.515	1.520	+ 0.28	348	2.104	2.099	— 0.28
241	1.525	1.525	0	349	2.069	2.107	+ 1.85
242	1.526	1.521	— 0.32	350	2.097	2.097	+ 0.04
243	1.515	1.520	+ 0.32	351	2.120	2.122	+ 0.12
		Mean ...	+ 0.02			Mean ...	+ 0.15
			Generating Current 100/10 μA				
248	3.035	3.032	— 0.11	179	2.104	2.107	+ 0.13
249	3.031	3.031	+ 0.01	180	2.097	2.101	— 0.17
250	3.009	3.013	+ 0.11	181	2.086	2.083	— 0.11
251	3.021	3.020	— 0.02	182	2.112	2.123	+ 0.54
252	3.039	3.040	+ 0.02	183	2.108	2.117	+ 0.39
253	3.050	3.049	— 0.02	184	2.097	2.099	+ 0.10
254	1.518	1.514	— 0.24	185	2.120	2.123	+ 0.18
255	1.560	1.565	+ 0.02	186	2.069	2.077	+ 0.38
256	1.514	1.517	+ 0.17	187	2.086	2.085	— 0.02
257	1.521	1.522	+ 0.01	188	2.097	2.106	+ 0.40
		Mean ...	+ 0.001			Mean ...	+ 0.18
			Generating Current 10 μA				
316	0.3027	0.3031	+ 0.13	330	0.2095	0.2077	— 0.83
317	0.3032	0.3029	— 0.10	331	0.2072	0.2092	+ 0.96
318	0.3036	0.3061	+ 0.75	332	0.2117	0.2147	+ 1.41
319	0.3031	0.3021	— 0.32	333	0.2102	0.2091	— 0.55
320	0.3053	0.3056	+ 0.08	334	0.2095	0.2149	+ 2.58
321	0.3041	0.3026	— 0.50	335	0.2110	0.2114	+ 0.20
322	0.3024	0.3042	+ 0.61	336	0.2102	0.2102	0
323	0.3034	0.3031	— 0.12	337	0.2080	0.2069	— 0.52
324	0.3048	0.3047	— 0.04	338	0.2125	0.2139	+ 0.66
325	0.3031	0.3034	+ 0.12	339	0.2110	0.2109	— 0.04
326	0.1515	0.1536	+ 1.40			Mean ...	+ 0.20
327	0.1508	0.1513	+ 0.30				
328	0.1520	0.1504	— 0.44				
329	0.1522	0.1523	+ 0.08				
		Mean ...	+ 0.20				

(Table 2 continued)

A. 500 µl Cup Sample diluted if necessary to 400 µl with supporting electrolyte				B. 50 µl Cup			
Run No.	µg of N_2H_4		Error %	Run No.	µg of N_2H_4		Error %
	Taken	Found			Taken	Found	
336	0.0305	0.0299	— 1.9	90	0.0209	0.0211	+ 0.8
337	0.0303	0.0292	— 3.6	91	0.0210	0.0193	— 8.3
338	0.0303	0.0312	+ 3.6	92	0.0210	0.0232	+ 10.7
339	0.0302	0.0296	— 1.9	93	0.0212	0.0246	+ 16.0
340	0.0304	0.0286	— 6.0	94	0.0209	0.0168	— 19.8
341	0.0305	0.0299	— 1.4	95	0.0211	0.0211	0
342	0.0152	0.0153	+ 0.5	96	0.0211	0.0209	— 0.8
343	0.0151	0.0144	— 4.4	97	0.0211	0.0231	+ 9.4
344	0.0152	0.0150	— 1.6	98	0.0208	0.0178	— 14.7
345	0.0152	0.0159	+ 4.9	99	0.0212	0.0209	— 1.2
		Mean ...	— 1.5			Mean ...	— 0.8

ation rates are shown, the apparatus was switched to the lower rate 5–10 secs before the anticipated end-point, and where the recovery time type of end-point was used, it was approached by incremental generation.

As the figures indicate, the 500-µl cup gave better and more dependable results than the 50-µl cup, and was suitable for determination of just as small quantities – and that in more dilute solution – as the smaller cup. The larger cup was also more convenient and easier to use. With the 50-µl cup there was undoubtedly some interaction between the coulometric working electrode and the differential electrodes, though this gave rise to erratic behaviour rather than to errors in electrode function. There is also an appreciable reaction lag at higher currents and difficulties arise in stirring. For the present determination, therefore, the smaller cup and smaller sample size offer no particular advantage. Reduction of the generation rate on approaching the end-point does afford an increase in precision, particularly with high generation rates, but the accuracy attained at the single generation rate is not much inferior to that attained at the dual generation rate.

Acknowledgement

I thank Imperial Chemical Industries Ltd. for the loan of instruments used in this work.

Summary

Two forms of micro titration cup incorporating a coulometric working electrode and differential indicating electrodes are described, together with a capillary lock auxiliary electrode. These have been used for the

differential electrolytic potentiometric titration of hydrazine with coulometrically generated bromine. Satisfactory determinations have been made over the range of 10^{-6} mole at millimolar concentration with an accuracy of $\pm$ 0.1%, down to $5 \cdot 10^{-10}$ mole at micromolar concentration with an accuracy of $\pm$ 5%. There exists a practical lower limit for the generating current of about 10μA, below which bromine losses are sufficiently rapid to engender serious experimental difficulties.

Zusammenfassung

Zwei Formen eines Mikrotitrationsgefäßes werden beschrieben, die mit einer coulometrischen Arbeitselektrode, Umschlagselektroden und einer kapillar verschlossenen Hilfselektrode versehen sind. Diese wurden für differenzialelektrolytische, potentiometrische Titrationen von Hydrazin durch coulometrisch erzeugtes Brom verwendet. Zufriedenstellende Bestimmungen von 10^{-6} Mol in 10^{-3}-m Konzentration bis zu $5 \cdot 10^{-10}$ Mol in 10^{-6}-m Konzentration mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1% bzw. $\pm$ 5% wurden ausgeführt. Praktisch liegt die untere Grenze für die Arbeitsstromstärke bei etwa 10 μA, unterhalb deren Bromverluste so rasch eintreten, daß dadurch bedeutende experimentelle Schwierigkeiten verursacht werden.

Résumé

On a décrit deux formes de vases de microtitrage en associant une électrode coulométrique et des électrodes différentielles avec une électrode capillaire auxiliaire de sûreté. Celles-ci ont été utilisées pour le titrage potentiométrique électrolytique différentiel de l'hydrazine avec formation de brome par coulométrie. Des dosages satisfaisants ont été faits dans le domaine de 10^{-6} mole pour une concentration millimolaire avec une précision de $\pm$ 0,1%, jusqu'à $5 \cdot 10^{-10}$ mole à la concentration micromolaire, avec une précision de $\pm$ 5%. Dès ce moment, existe une limite inférieure pratique pour le courant engendrant le brome, d'environ 10 μA, au-dessous de laquelle les pertes en brome sont suffisamment rapides pour donner de sérieuses difficultés expérimentales.

References

[1] *E. Bishop*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 619.

[2] *E. Bishop*, Proceedings of the International Symposium on Michrochemistry. Birmingham, 1958. London: Pergamon Press. 1960. pp. 429, 438.

[3] *S. S. Lord*, *R. C. O'Neill*, and *L. B. Rogers*, Analyt. Chemistry **24**, 209 (1952); — *K. W. Gardiner* and *L. B. Rogers*, Analyt. Chemistry **25**, 1393 (1953).

[4] *W. D. Cooke*, *C. N. Reilley*, and *N. H. Furman*, Analyt. Chemistry **24**, 205 (1952).

[5] *L. Meites*, Analyt. Chemistry **24**, 1057 (1952).

[6] *R. Schreiber* and *W. D. Cooke*, Analyt. Chemistry **27**, 1475 (1955).

[7] *J. A. Page* and *J. J. Lingane*, Analyt. Chim. Acta **16**, 175 (1957).

[8] *E. Bishop*, Analyst **83**, 212 (1958).

[9] *E. Bishop*, Analyst **85**, 122 (1960).

(Note: References 1, 8 and 9 are to Parts I, II and III respectively of this series.)

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura,
Rio de Janeiro, Brasil

Vorprüfungen auf Wasser und Ammoniak abspaltende organische Verbindungen in der Tüpfelanalyse*

Von

F. Feigl und **J. R. Amaral**

(Eingegangen am 29. April 1960)

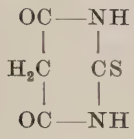
Beim Erhitzen organischer Verbindungen mit Hydraten von Mangansulfat oder Oxalsäure (im Temperaturbereich 110 bis 180°) sowie mit Bernsteinsäure oder Phthalsäure (im Temperaturbereich 220 bis 260°) bewirkt das abgespaltene Kristallwasser bzw. Konstitutionswasser hydrolytische Aufspaltungen, darunter auch solche, die auf nassem Wege nicht zu erreichen sind[1]. Der Eintritt derartiger Pyrohydrolysen kann leicht erkannt werden, wenn flüchtige Spaltprodukte entstehen, die durch charakteristische Farbreaktionen identifizierbar sind. Auf diese Weise konnte zu neuen Nachweisen von aliphatisch gebundenem Halogen, von Aniliden und Phenolestern aliphatischer Carbonsäuren, von Nitrilen, von O-Acetylverbindungen, von N-Methyl- und -Äthylverbindungen und anderen Stoffen gelangt werden[2].

Ein Gegenstück zur Pyrohydrolyse ist die Pyroammonolyse, die bei trockenem Erhitzen mit ammoniakabspaltenden Verbindungen (Harnstoff, Biuret, Guanidincarbonat) eintritt. Auch hier sind analytische Anwendungen möglich, wie durch neue Nachweise von Chloroform, von Säureaniliden und von Phenolestern anorganischer und organischer Säuren gezeigt werden konnte[2]. Ein hierhergehöriges, sehr eindrucksvolles Beispiel ist ein von *Steigmann*[3] schon früher beschriebener spezifischer Nachweis von Zitronensäure durch trockenes Erhitzen mit Harnstoff, wobei durch pyrolytisch abgespaltenes Ammoniak das fluoreszierende Ammoniumsalz der Citrazinsäure entsteht.

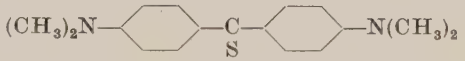
Bisher sind in der Tüpfelanalyse zum Nachweis organischer Verbindungen und darin enthaltener funktioneller Gruppen solche Pyro-

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

hydrolysen und Pyroammonolysen verwertet worden, die durch Erhitzen mit einem großen Überschuß von Wasser bzw. Ammoniak abspaltenden Verbindungen zustande kommen. Es durfte jedoch erwartet werden, daß auch kleine Mengen aus organischen Verbindungen thermisch abgespaltenen Wassers oder Ammoniaks in Kontakt mit geeigneten organischen Verbindungen deren pyrohydrolytische bzw. pyroammonolytische Aufspaltung herbeiführen könnten. Hierfür sind, wie einschlägige Versuche ergeben haben, Thiobarbitursäure (I) und Thio-Michlers Keton (II) empfindliche Indikatoren.

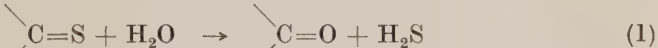


(I)



(II)

Die genannten Verbindungen (Fp 235° bzw. 202°) können für sich allein bis auf 210 bis 220° erhitzt werden, ohne daß eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff erfolgt. Diese tritt jedoch bereits im Temperaturbereich 120 bis 180° ein, wenn Verbindungen zugegen sind, die bei trockenem Erhitzen Wasser oder Ammoniak abgeben. Es handelt sich demnach offenbar um eine Pyrohydrolyse bzw. Pyroammonolyse an der Thioketogruppe:



(1)

(2)

Da Schwefelwasserstoff durch die Schwärzung von Bleiacetatpapier empfindlich nachweisbar ist und die Umsetzungen 1 und 2 bereits mit sehr kleinen Mengen von Wasser bzw. Ammoniak abspaltende Verbindungen eintreten, gelangt man zu einer einfachen Vorprobe auf hierhergehörige Verbindungen. In Betracht kommen:

1. Dicarbonsäuren: H_2O-Abspaltung durch Bildung von Anhydriden oder cyklischen Ketonen.

2. Aliphatische Hydroxycarbonsäuren: Bildung von Anhydrisierungsprodukten.

3. Aldoxime: Wasserabspaltung und Bildung von Nitrilen.

4. Säureamide: Wasserabspaltung und Bildung von Nitrilen.

5. Primäre aliphatische Amine: Ammoniakabspaltung und Bildung von sekundären Aminen.

6. Aminosäuren: Ammoniakabspaltung und Bildung von sek. Aminen.

7. Harnstoff und Guanidin: Ammoniakabgabe und Bildung von Biuret bzw. Biguanidin.

8. Derivate von Harnstoff und Guanidin mit freien NH_2-Gruppen: Ammoniakabspaltung und Bildung von NH-Gruppen.

Bei einigen Angehörigen der unter 1 bis 8 angeführten Verbindungstypen sind die zur thermischen Wasser- bzw. Ammoniakabspaltung erforderlichen Temperaturen bekannt. Es scheint jedoch, daß der durch H_2S-Bildung leicht feststellbare Eintritt von Pyrohydrolysen oder Pyroammonolysen beim Erhitzen mit Thiobarbitursäure bzw. Thio-Michlers Keton schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erfolgt. Beispielsweise beginnt die Anhydrisierung von Bernsteinsäure (Fp = 185°) und Phthalsäure (Fp = 230°) oberhalb von 230°, während die Pyrohydrolyse bereits bei 180° sehr deutlich ist. Bei Harnstoff beginnt die Ammoniakabspaltung oberhalb des Schmelzpunktes (183°), die durch H_2S-Abspaltung erkennbare Pyroammonolyse indessen bereits bei 150°. Dies bedeutet, daß in Schmelzen, ja bereits unterhalb der Schmelzpunkte hierhergehöriger Verbindungen eine Bereitschaft zur Abgabe von Wasser bzw. Ammoniak besteht, die im Kontakt mit fester Thiobarbitursäure bzw. Thio-Michlers Keton zur Auswirkung kommt.

Der im folgenden beschriebene Nachweis von Wasser bzw. Ammoniak abspaltenden Verbindungen ist bei Anwesenheit von Verbindungen mit sekundären Alkoholgruppen nicht eindeutig, weil bei deren Erhitzen mit Thiobarbitursäure bzw. Thio-Michlers Keton durch eine andersartige Reaktionsweise gleichfalls Schwefelwasserstoff entsteht.

Arbeitsweise: Die zu prüfende Verbindung oder ein Tropfen deren Lösung in Wasser, Alkohol usw. wird in einer Mikroeprouvette mit etwas fester Thiobarbitursäure und 1 bis 2 Tropfen Alkohol oder Benzol vereinigt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird die Eprouvette in ein auf 110° erhitztes Glycerinbad getaucht, auf ihr offenes Ende ein mit Bleiacetatlösung befeuchtetes Filterpapierscheibchen gelegt und die Temperatur allmählich bis 180° gesteigert. Beim Vorliegen von Wasser- bzw. Ammoniak abspaltenden Verbindungen entsteht während des Erhitzens auf dem Reagenspapier innerhalb weniger Minuten ein schwarzer bzw. brauner Fleck.

Ein positiver Ausfall wurde festgestellt bei:

2	μg Malonsäure	5	μg Bernsteinsäure
5	μg Maleinsäure	5	μg Taurin
2,5	μg Adipinsäure	5	μg Glycin
1	μg Weinsäure	10	μg Cyklohexylamin
10	μg Zitronensäure	50	μg Spermidin(spermin)phosphat
2,5	μg Sulfosalicylsäure	1,5	μg Harnstoff (Allylharnstoff)
10	μg Phthalsäure	0,3	μg Acetamid
2,5	μg Mandelsäure	2,5	μg Benzamid
1,5	μg Glutarsäure	2,5	μg Nicotinamid
50	μg Schleimsäure	5	μg Mandelsäureamid

Wie die vorstehenden Angaben zeigen, ermöglicht das hier beschriebene Verfahren die Erkennung von Verbindungen, die beim Erhitzen bis 180° Wasser oder Ammoniak abgeben, jedoch noch keine diesbezügliche Unterscheidung. Diese kann durch andersartige Pyrohydrolysen und Pyroammonolysen erreicht werden. Über die Erkennung von Ammoniak abspaltenden in Gegenwart von Wasser abspaltenden Verbindungen sind im Zusammenhang mit einer neuen Farbreaktion von Oxamid an anderer Stelle Angaben zu finden[2]. Hier sei darauf hingewiesen, daß ein eindeutiger Nachweis von Wasser abspaltenden Verbindungen auf der Pyrohydrolyse von Hexamethylentetramin begründet werden kann. Hierbei handelt es sich um die zu Formaldehyd führende Umsetzung

$$(CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O \rightarrow 6\,CH_2O + 4\,NH_3$$

bei der der hydrolytisch abgespaltene Formaldehyd in der Gasphase durch die Abscheidung elementaren Quecksilbers bei Kontakt mit Nessler-Reagens nachgewiesen werden kann; die entsprechende Redoxreaktion ist:

$$CH_2O + [HgJ_4]^{-2} + 3\,OH^- \rightarrow Hg + 4\,J^- + HCOO^- + 2\,H_2O.$$

Durch die Pyrohydrolyse von Hexamethylentetramin sind in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse Wasser abspaltende Verbindungen in der Menge von zirka 100 μg nachweisbar.

Der hier beschriebene Nachweis wasserabspaltender Verbindungen durch Pyrohydrolyse von Thiobarbitursäure ermöglicht einige interessante Anwendungen. So kann Phthalsäure von Terephthalsäure unterschieden werden, da nur die erstere zur Anhydridbildung befähigt ist und daher beim Erhitzen mit Thiobarbitursäure oder Thio-Michlers Keton Schwefelwasserstoff abspaltet. Ein anderes Beispiel ist der Nachweis freier Bernsteinsäure oder freier Phthalsäure im käuflichen Bernsteinsäure- bzw. Phthalsäureanhydrid. Ferner wurde gefunden, daß sich Nachweise von Cyklohexanol und Cyklohexanon darauf begründen lassen, daß beim Abdampfen dieser Verbindungen mit konz. Salpetersäure Adipinsäure hinterbleibt[4]. Da diese Säure zur Anhydridbildung befähigt ist, bildet sie beim Erhitzen mit Thiobarbitursäure auf 180° Schwefelwasserstoff. Das Abdampfen mit Salpetersäure und die ausschließende Pyrohydrolyse mit Thiobarbitursäure kann mit geringen Mengen Versuchsmaterial in einer Mikroeprouvette durchgeführt werden. Es waren auf diese Weise 2 μg Cyklohexanol bzw. Cyklohexanon nachweisbar.

Zusammenfassung

Eine in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse schnell ausführbare Vorprüfung auf organische Verbindungen, die beim Erhitzen bis 180° Wasser oder Ammoniak abspalten, wird beschrieben. Sie beruht darauf, daß

abgespaltenes Wasser oder Ammoniak eine Pyrohydrolyse bzw. Pyroammonolyse von beigemengtem Thio-Michlers Keton oder Thiobarbitursäure bewirkt, wobei Schwefelwasserstoff entsteht, der durch Bleiacetatpapier empfindlich nachweisbar ist.

Es wurden 20 hierhergehörige Verbindungen geprüft und Erfassungsgrenzen von 0,3 bis 50 μg ermittelt.

Summary

A description is given of a preliminary test for organic compounds which yield water or ammonia on heating to 180° C. The test can be conducted as a spot test. It is based on the fact that the resulting water or ammonia brings about a pyrohydrolysis or pyroammonolysis of admixed thio-Michler's ketone or thiobarbituric acid. Hydrogen sulfide is produced and is sensitively detected by lead acetate paper.

The test has been tried on 20 compounds of this kind and identification limits of 0.3 to 50 μg have been found.

Résumé

On décrit une recherche préliminaire, d'exécution rapide suivant la technique des réactions à la touche, des composés organiques qui libèrent par chauffage jusqu'à 180°, de l'eau ou de l'ammoniac. Cet essai repose sur le fait que l'eau ou l'ammoniac libéré produit une pyrohydrolyse ou une pyroammoniolyse par mélange avec la thiocétone de Michler ou l'acide thiobarbiturique, ce qui engendre H_2S décelable au moyen d'un papier à l'acétate de plomb d'une manière sensible.

On a essayé 20 composés appropriés et obtenu les limites d'application de 0,3 à 50 μg.

Literatur

[1] *F. Feigl*, Angew. Chemie, **70**, 166 (1958).

[2] Vgl. *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, 6th Ed. New York: Elsevier. 1960.

[3] *A. Steigmann*, J. Soc. Chem. Ind. **62**, 176 (1943).

[4] Vgl. *P. Karrer*, Lehrbuch der organischen Chemie, 13. Aufl. Stuttgart: F. Enke. 1950. S. 103.

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura,
Rio de Janeiro, Brasil

Ein katalytischer Tüpfelnachweis von Äther*

Von

F. Feigl, R. J. Amaral und D. Haguenauer-Castro

(Eingegangen am 29. April 1960)

Im Verlaufe von Studien über Pyrolysenreaktionen organischer Verbindungen wurde gefunden, daß beim Erhitzen aliphatischer, nicht flüchtiger Cyanide (Nitrile) mit Natriumformiat auf 250° oder mit Mangandioxyd (auch Bleidioxyd) auf 130 bis 140° Cyanwasserstoff abgespalten wird. Da dies bei aromatischen Cyaniden und N-Cyanoverbindungen nicht der Fall ist und Cyanwasserstoff in der Gasphase empfindlich nachweisbar ist, können aliphatische Cyanide in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse spezifisch nachgewiesen werden[1]. Hierbei wird die pyrolytische Blausäure-Abspaltung durch Erhitzen mit Mangandioxyd bewirkt und die bekannte Farbreaktion der Cyanionen mit Kupferacetat-Benzidinacetat[2] verwendet.

Die Abspaltung von Cyanwasserstoff durch Erhitzen mit Natriumformiat oder Mangandioxyd erfolgt häufig bei Temperaturen, bei denen aliphatische Cyanide weder schmelzen noch sublimieren. In solchen Fällen handelt es sich um Umsetzungen, die an den Kontaktstellen von 2 Festkörpern ablaufen oder die — soferne schmelzbare Reaktionsprodukte entstehen — zumindest als Festkörperreaktionen beginnen. Da hierfür ein möglichst inniger Kontakt der Reaktionspartner vorteilhaft ist, wurde bei Versuchen zur analytischen Verwertung der Pyrolyse aliphatischer Cyanide folgendermaßen verfahren: In einer Mikroeprouvette wird zu einigen cg feinstgepulverten anhydrischen Natriumformiats oder Mangandioxyds ein Tropfen der ätherischen Probelösung zugesetzt, im siedenden Wasserbad der Äther verdampft, auf das offene Ende ein Scheibchen von mit dem Cyanidreagens befeuchtetem Filterpapier gelegt und hierauf in einem Glycerinbad auf

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

die erforderliche Temperatur erhitzt. Die Abspaltung von Cyanwasserstoff wird durch Blaufärbung des Reagenspapieres angezeigt.

Bei der Pyrolyse mit Natriumformiat wurde festgestellt, daß es bei Verwendung enorm verdünnter ätherischer Lösungen aliphatischer Cyanide zu einer intensiven Blaufärbung des Reagenspapieres kommt, was mit benzolischen Lösungen gleichen und weitaus höheren Cyanidgehaltes nicht der Fall ist. Dies verweist darauf, daß Äther irgendwie an dem Zustandekommen der Farbreaktion beteiligt sein muß. Die naheliegende Annahme, daß ein beim Abdampfen des Äthers hinterbleibender Rückstand wirksam ist, trifft nicht zu, da die Farbreaktion auch bei Verwendung von sorgfältig gereinigtem, peroxyd- und wasserfreiem, redestilliertem Äther eintritt. Desgleichen kommt eine an sich unwahrscheinliche Umsetzung von Äther mit Natriumformiat nicht in Betracht, da die Farbreaktion auch ohne Natriumformiat eintritt und bereits bei 200° deutlich ist. Nach diesen Beobachtungen durfte angenommen werden, daß es sich um die Wirksamkeit von Ätherdämpfen handelt, die nach dem im Wasserbad vorgenommenen Verdampfen in der Mikroeprouvette zurückbleiben. Ein Beweis hierfür ist, daß die Farbreaktion ausbleibt, wenn man nach Abdampfen des Äthers und Ausblasen der Ätherdämpfe mittels einer in die Mikroeprouvette eingeführten Pipette erhitzt. Es besteht demnach kein Zweifel, daß nach raschem Verdampfen des Äthers in der Mikroeprouvette Ätherdämpfe zurückbleiben, die beim Erhitzen auf 200° und darüber bei Kontakt mit dem Cyanidreagens eine Blaufärbung herbeiführen*.

Die Farbreaktion von Cyanidionen mit einer Mischung von Kupferacetat und Benzidinacetat beruht bekanntlich darauf, daß dem praktisch völlig auf der linken Seite gelegenen, sich schnell einstellenden Redoxgleichgewicht

$$\text{Bzd} + \text{Cu(II)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)} + \text{Bzd-Blau}$$

Bzd-Blau = merichinoides Oxydationsprodukt des Benzidins (Bzd).

das Kupfer(I) durch Bildung von komplexem Kupfer(I)-cyanid entzogen wird, wodurch es zum weitgehenden Ablauf der Redoxreaktion kommt. Da eine zu Cyanwasserstoff analoge Wirksamkeit des Äthers ausgeschlossen ist, muß für die von heißen Ätherdämpfen herbeigeführte Oxydation des Benzidins zu Benzidinblau eine andere Reaktionsweise gelten. Wir nehmen an, daß es sich um eine katalytische Beschleunigung dieser Oxydation durch Luftsauerstoff handelt, die auf folgende Weise

* Die Tatsache, daß beim Verdampfen niedrig siedender Lösungsmittel in einer Mikroeprouvette die betreffenden Dämpfe zurückbleiben und bei starkem Erhitzen mit bestimmten Verbindungen zu charakteristischen Umsetzungen gebracht werden können, hat sich für neue Nachweise von CCl_4, $CHCl_3$ und CS_2 verwerten lassen. Darüber wird an anderer Stelle[3] berichtet.

zustande kommt: Beim Kontakt heißer Ätherdämpfe mit Luft entsteht ein Ätherperoxyd (1), das mit dem im Cyanidreagens enthaltenen Kupfer(II) ein Kupfer(II)-peroxyd bildet (2). Dieses oxydiert das im Reagens enthaltene Benzidin zu Benzidinblau gemäß (3). Die Addition dieser drei Teilreaktionen, bei denen, wie (2) und (3) zeigen, jeweils Äther bzw. Kupfer(II) zurückgebildet werden, ergibt die für sich allein unmeßbar langsam verlaufende Autoxydation des Benzidins zu Benzidinblau gemäß (4).

Äther + O (Luft)	→ Ätherperoxyd	(1)
Ätherperoxyd + Cu(II)	→ Cu(II)-peroxyd + Äther	(2)
Cu(II)-peroxyd + Bzd	→ Bzd-Blau + Cu(II)	(3)
Bzd + O (Luft)	→ Bzd-Blau	(4)

Dieses Reaktionsschema entspricht einer Zwischenproduktkatalyse, die durch den schnellen Ablauf und die Wiederkehr der ihrerseits zu Gleichgewichten führenden Teilreaktionen 1, 2 und 3 zustande kommt. Von diesen Teilreaktionen dürfte die am langsamsten verlaufende und damit geschwindigkeitsbestimmende Redoxreaktion die Autoxydation des Äthers (1) sein, die als Initialreaktion aufzufassen ist. Hierbei ist zu beachten, daß wegen der Flüchtigkeit seiner Dämpfe niemals der gesamte Äther in sein Peroxyd überführbar und demnach dem Eintritt der Initialreaktion eine Grenze gesetzt ist.

Gemäß der Annahme, daß für die katalytische Beschleunigung von (4) die primäre Bildung von Ätherperoxyd unerläßlich ist, war zu erwarten, daß heiße Ätherdämpfe bei Kontakt mit Luft auch andere Peroxydreaktionen zeigen müssen. Dies ist tatsächlich der Fall, was sich durch geeignete Reagenspapiere eindrucksvoll demonstrieren läßt. So entsteht auf mit Kaliumjodidlösung befeuchtetem Filterpapier ein brauner Fleck durch Abscheidung von Jod. Auf mit Thio-Michlers Keton imprägniertem gelbem Reagenspapier entsteht ein blauer Fleck durch Bildung des chinoiden Oxydationsproduktes[3]. Schwarzes Bleisulfidpapier wird durch die Bildung von Bleisulfat entfärbt, und auf mit grünem Nickelhydroxyd imprägniertem Filterpapier entsteht ein schwarzer Fleck durch Bildung höherer Nickeloxyde.

Bemerkenswert ist, daß die Autoxydation des Äthers nicht nur durch die oben angeführten Redoxreaktionen nachweisbar ist, sondern auch dadurch, daß die heißen Ätherdämpfe bei Kontakt mit Indikatorpapieren die Bildung von Säure anzeigen. Dies spricht dafür, daß eine Hydrolyse des Peroxyds erfolgt, die wahrscheinlich zu Essigsäure führen dürfte.

Die auf der Bildung von Ätherperoxyd beruhenden Umsetzungen heißer Ätherdämpfe mit Reagenspapieren ermöglichen in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse den Nachweis von Äther, wofür es bisher keine

chemischen Methoden gegeben hat. Die größte Empfindlichkeit wird durch die von Ätherperoxyd katalysierte Oxydation des Benzidins erreicht. Etwas weniger empfindlich ist der Nachweis mit Kaliumjodidpapier. Auch die Hydrolyse von Ätherperoxyd zu einer sauren Verbindung läßt sich zum Nachweis von Äther heranziehen, wofür allerdings die Abwesenheit flüchtiger Säuren Voraussetzung ist.

Arbeitsweise: In eine Mikroeprouvette wird ein Makro- oder Mikrotropfen Äther gebracht, auf das offene Ende ein Scheibchen mit dem Reagens befeuchtetes Filterpapier gelegt und die Eprouvette möglichst tief in ein auf 200° erwärmtes Glycerinbad getaucht. Nach etwa einer Minute entsteht eine Blaufärbung, die sich vertieft.

Reagens: Frisch bereitete Mischung gleicher Teile gesättigter wäßriger Lösungen von Kupferacetat und Benzidinchlorid.

Bei der Prüfung des Verfahrens mit Äther-Benzol-, Toluol-, Schwefelkohlenstoff- und Petroläthergemischen wurde festgestellt, daß mit einem Tropfen solcher 1 : 5-Mischungen die Farbreaktion entweder völlig ausbleibt oder nur sehr schwach ist. Dies verweist darauf, daß die Dämpfe der genannten, niedrig siedenden Verbindungen, die zum Eintritt der Katalysenreaktion erforderliche Bildung von Ätherperoxyd verhindern oder verlangsamen oder einem Kontakt mit dem Reagens im Wege stehen. Überraschenderweise ist dies bei Äther-Chloroform- und bei Äther-Tetrachlorkohlenstoffmischungen nicht, oder nur in beschränktem Ausmaße der Fall. Dies zeigt sich daran, daß in 1 Tropfen einer Äther-Chloroformmischung ein Gehalt von 40 μg Äther dadurch nachweisbar ist, daß auf dem Reagenspapier zunächst ein blauer, allmählich violett werdender Fleck entsteht. Da der gleiche Effekt auch bei Kontakt des Reagenspapieres mit Dämpfen von Chlor oder Brom auftritt, ist es in hohem Maße wahrscheinlich, daß primär gebildetes Ätherperoxyd in Kontakt mit Chloroformdämpfen sehr schnell und bereits in kleinen Mengen die oxydative Aufspaltung

$$2\,CHCl_3 + 3\,O \rightarrow 2\,CO + H_2O + 6\,Cl$$

herbeiführt. Dafür spricht, daß beim Erhitzen eines Tropfens Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff mit Mangandioxyd oder Bleidioxyd in einer Mikroeprouvette auf 240° reichliche, bequem nachweisbare Mengen Chlor entstehen. Die Einschaltung der Oxydation von Chloroform ermöglicht den Nachweis von Äther in Gemischen mit Benzol, Toluol usw., die, wie oben erwähnt, den Äthernachweis nicht zeigen. Es genügt der Zusatz eines Tropfens Chloroform zu einem Tropfen der Mischung, um die Behinderung des Äthernachweises aufzuheben.

Es durfte erwartet werden, daß sich ganz allgemein Dämpfe autoxydabler aliphatischer Äther ebenso verhalten wie Äthyläther. Dies trifft zu bei Dimethyläther und 2,2′-Oxydiäthanol, nicht jedoch bei

Dimethoxymethan, Diisopropylvetter, Solketal und Dioxan, obwohl käufliche Präparate des letztgenannten cyklischen Äthers stets reichliche Mengen Peroxyd enthalten. Die Dämpfe gemischt aliphatisch-aromatischer Äther (geprüft wurden Phenetol und Anisol) scheinen nicht autoxydabel zu sein. Das gleiche gilt für die Dämpfe von Diphenyloxyd.

Wir danken an dieser Stelle dem Conselho Nacional de Pesquizas für die Förderung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Beim schnellen Verdampfen von Äther in einem Mikroproberöhrchen hinterbleiben Ätherdämpfe, die bei 200° und Kontakt mit Luft ein Peroxyd bilden. Wenn diese Autoxydation, die durch Farbreaktionen mit geeigneten Reagenspapieren nachweisbar ist, an einem mit Kupferacetat/Benzidinacetat imprägnierten Filterpapier erfolgt, so wird dieses intensiv blau. Es handelt sich hierbei um eine durch Ätherperoxyd eingeleitete katalytische Beschleunigung der Oxydation des Benzidins zu seinem merichinoiden Oxydationsprodukt. Diese Katalyse kommt durch Eintritt und dauernde Wiederholung plausibler Teilreaktionen zustande.

Die Katalysenreaktion kann in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse zum chemischen Nachweis von Äther verwendet werden. Im Gemisch mit Chloroform waren 40 μg Äther nachweisbar. Im Gemisch mit Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff oder Petroläther versagt der Nachweis; er gelingt jedoch nach Zusatz kleiner Mengen Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zu solchen Gemischen, was wahrscheinlich auf eine durch Ätherperoxyd bewirkte Chlorabspaltung zurückzuführen ist.

Summary

When ether is rapidly evaporated in a micro test tube, there remain behind ether vapors which yield a peroxide at 200° C in contact with air. If this autoxidation, which can be revealed by color reactions with appropriate indicator papers, is conducted on filter paper impregnated with copper acetate-benzidine acetate, the paper turns blue. This result is due to the oxidation of the benzidine to its meriquinoid oxidation product, the oxidation being catalytically hastened by the ether peroxide. This catalysis involves the initiation and constant repetition of plausible partial reactions.

The catalytic reaction can be conducted within the spot test techniques for the chemical detection of ether. When mixed with chloroform, 40 μg of ether were revealed. The test fails in mixtures of ether with benzene, toluene, carbon disulfide, or petroleum ether. However, it succeeds if small amounts of chloroform or carbon tetrachloride are added to such mixtures. This result is probably to be attributed to a liberation of chlorine by the action of the ether peroxide.

Résumé

Par vaporisation rapide d'éther dans un micro-tube à essai, les vapeurs d'éther restent dans celui-ci, et, à 200°, par contact avec l'air, forment un peroxyde. Si l'on effectue cette auto-oxydation, décelable par réaction

colorée sur un papier filtre approprié imprégné d'acétate de cuivre/acétate de benzidine, il se développe une couleur bleue intense. Il s'agit là d'une accélération catalytique, provoquée par le peroxyde d'éther, de l'oxydation de la benzidine en son produit d'oxydation mériquinoïde. Cette catalyse se produit par mécanisme plausible de réactions en chaîne.

On peut appliquer la réaction de catalyse dans la technique d'analyse à la touche, à la recherche chimique de l'éther. En mélange avec le chloroforme, on peut déceler 40 μg d'éther. En mélange avec le benzène, le toluène, le sulfure de carbone ou l'éther de pétrole, la recherche échoue; elle réussit toutefois, après addition de petites quantités de chloroforme ou de tétrachlorure de carbone à ces mélanges, ce qui est probablement à mettre sur le compte d'un départ de chlore provoqué par le peroxyde d'éther.

Literatur

[1] *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, 6. Aufl. New York: Elsevier. 1960. S. 501.

[2] *A. Sieverts* und *A. Hermsdorf*, Z. angew. Chem., **34**, 3 (1921).

[3] *F. Feigl, D. Goldstein* und *D. Haguenauer-Castro*, Rec. trav. chim. Pays-Bas, im Druck.

[4] *F. Feigl, D. Goldstein* und *A. R. Rosell*, Z. analyt. Chem. **158**, 432 (1957).

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma Loba Chemie Wien XIX

Eine neue Tüpfelreaktion auf verschiedene Nitrobenzolderivate*

Von

V. Anger

(Eingegangen am 29. April 1960)

Wie in einer früheren Arbeit[1] gefunden wurde, oxydieren Nitrosoverbindungen Diphenylbenzidin, gelöst in 80%iger Schwefelsäure, zu Diphenylbenzidinblau. Aromatische Nitroverbindungen zeigen diese Oxydationswirkung im allgemeinen nicht, Ausnahmen sind 9-Nitroanthracen und verschiedene Nitrophenanthrenderivate wie die Aristolochiasäuren. Es wurde erwartet, daß die bei der Reduktion der Nitrobenzolderivate intermediär entstehenden Nitrosoverbindungen diese Oxydationswirkung zeigen. Der Versuch wurde mit den Verbindungen p-Chlornitrobenzol und p-Nitrobenzolarsonsäure unter Verwendung von Devardalegierung als Reduktionsmittel unternommen und fiel positiv aus, schien also die Annahme zu bestätigen. Eingehendere Versuche zeigten aber, daß der Reaktionsmechanismus weit verwickelter sein muß, da nur ganz bestimmte Nitrobenzolderivate diese Reaktion zeigten. So reagieren Nitrobenzol und Homologe, o-Chlornitrobenzol, m-Dinitrobenzol nicht, während p-Nitranilin, p-Nitrophenylhydrazin, o-Nitrophenol stark positiv reagieren. Naphthalinderivate reagieren nicht oder nur äußerst schwach. Es kann demnach die Bildung einer Nitrosogruppe an und für sich nicht die Ursache der Farbreaktion sein.

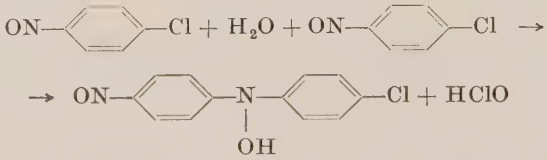
Außerdem ist die Tatsache, daß die Reaktion zwischen Nitrosoverbindung und Diphenylbenzidin ziemlich langsam verläuft, schwer zu vereinen mit der Beobachtung, daß das durch Reduktion von Nitrobenzolderivaten intermediär entstehende Nitrosoderivat schnell zu entsprechender Hydroxylaminverbindung weiter reduziert wird, da es nicht möglich ist, durch Reduktion von Nitroverbindungen unmittelbar zu Nitrosoderivaten zu gelangen.

---

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

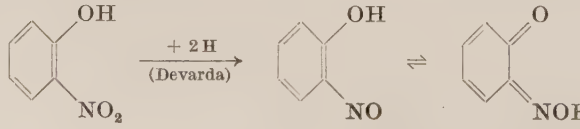
Es hat sich gezeigt, daß die verschiedenen Typen von Nitrobenzolderivaten auf verschiedene Weise mit Diphenylbenzidin-Schwefelsäure und Devardalegierung reagieren.

Im Falle des p-Chlornitrobenzols ist anzunehmen, daß die Kondensation der primär gebildeten Nitrosoverbindung mit einem zweiten Molekül[2] rascher verläuft als deren Reduktion zum Phenylhydroxylaminderivat. Enthielt die zur Nitrosoverbindung reduzierte Nitroverbindung p-ständiges Halogen, so bildet dieses gemäß der Gl. (1) unterhalogenige Säure; im Falle des p-Nitrosochlorbenzols entsteht unterchlorige Säure bzw. Chlormonoxyd, das seinerseits Diphenylbenzidin oxydiert. Es ist erklärlich, daß weder o- noch m-Nitrochlorbenzol positiv reagieren, da bei ihnen p-ständig zur Nitrogruppe Wasserstoff steht.

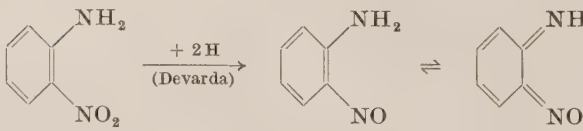


(1)

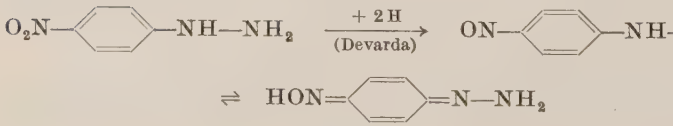
Im Fall der Reaktion der p- und o-nitrierten Phenole, Aniline und Phenylhydrazine muß der Mechanismus ein anderer sein. Wahrscheinlich werden in diesen Fällen die primär gebildeten Nitrosoverbindungen so schnell in die isomeren o- oder p-Chinonoximderivate umgelagert, daß die weitere Reduktion zu Phenylhydroxylaminen nicht stattfindet (Gl. 2, 3 und 4). Diese Annahme macht es verständlich, daß nur o- und p-, nicht aber m-Nitroverbindungen reagieren, da nur jene Chinonoxime bilden können, die ihrerseits Diphenylbenzidin oxydieren[3]. Es ist auch erklärlich, daß p-Nitrophenol nur sehr schwach, dessen Sulfosäure jedoch sehr gut reagiert, da die Umlagerungsgeschwindigkeit und damit der Anteil des nicht weiter reduzierten Nitrosoderivates verschieden sein kann.



(2)

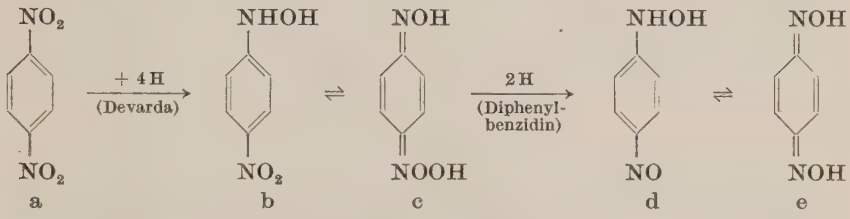


(3)

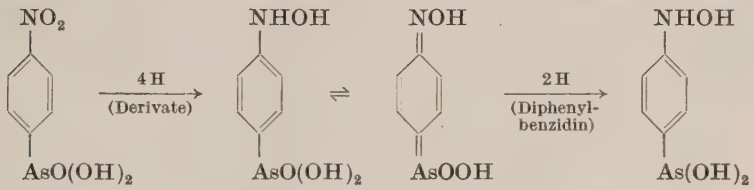


(4)

Bei einer dritten Gruppe von Stoffen ist anzunehmen, daß die Nitrogruppe zwar zur Hydroxylaminstufe reduziert wird, die Hydroxylaminverbindung jedoch für sich oxydierende Eigenschaften besitzt. Dies ist der Fall bei o- und p-Dinitrobenzolderivaten, deren bei der Reduktion gebildete Nitro-phenylhydroxylamine sich in eine chinoide Form umlagern[4], die oxydierend wirkt. Im Falle des p-Dinitrobenzols (a) würde das p-Nitrophenylhydroxylamin (b) über seine chinoide Form (c) bei der Reaktion mit Diphenylbenzidin in Nitrosophenylhydroxylamin (d) übergehen, das selbst in seiner Chinonform, dem p-Benzochinondioxim (e) befähigt ist, Diphenylbenzidin zu bläuen[3].



Analog dürfte die Reaktion der p-Nitrophenylarsonsäure verlaufen:



Ausführung der Reaktion

In einer Eprouvette werden zu 0,5 ml Diphenylbenzidin-Reagens 1 Tropfen der wäßrigen oder alkoholischen Probelösung und 1 Tropfen Reduktor gegeben und die Eprouvette in siedendem Wasserbad erwärmt. Bei positivem Ausfall der Reaktion tritt nach 1 bis 5 Minuten eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung auf. Bei Vorliegen geringer Mengen empfiehlt sich ein parallel angesetzter Blindversuch. Die Eprouvetten müssen gut gereinigt sein.

Reagenzien

1. Diphenylbenzidinreagens: 1 mg Diphenylbenzidin wird in 10 ml 80%iger Schwefelsäure gelöst.

2. Reduktor: 10 mg fein gepulverte Devardalegierung werden in 10 ml Wasser suspendiert. Das Reagens ist vor Gebrauch zu schütteln.

Nach obigem Verfahren waren nachweisbar: 5 μg p-Chlornitrobenzol, 10 μg 1-Chlor-4-nitrobenzol-2-sulfonsäure, 10 μg 3-Nitrosalicylsäure, 10 μg p-Nitrophenolsulfonsäure, 5 μg p-Nitranilin.

Positive Reaktion zeigten: p-Bromnitrobenzol, 2,4-Dinitrochlorbenzol, o-Nitranilin, o-Nitrophenol (grün), p-Nitrophenol (schwache Reaktion), o-Nitrophenolsulfonsäure, 2,4-Dinitrophenol, Pikrinsäure, o-Nitranilin, 2,4-Dinitranilin, p-Nitro-o-toluidin, 2,2′-Dinitromethylendiphenylamin, p-Nitrophenylhydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 3,4-Dinitroacetanilid, p-Dinitrobenzol, p-Nitrophenylarsonsäure.

Keine Reaktion zeigten: Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, m-Dinitrobenzol, 2,4,6-Trinitrotoluol, o-Chlornitrobenzol, 1,4-Dichlornitrobenzol, 4-Chlor-2-nitrotoluol, m-Nitranilin, 2,4-Dinitrodiphenylamin, p-Nitrobenzaldehyd, p-Nitrobenzoesäure, 3-Nitrophthalsäureanhydrid, o,o′-Dinitrodisulfid, p,p′-Dinitrodisulfid.

Die Reaktion läßt sich zur Unterscheidung isomerer Nitrobenzolderivate anwenden, z. B. zur Unterscheidung von o- und p-Chlornitrobenzol.

Zusammenfassung

Verschiedene Nitrobenzolderivate vermögen bei Anwesenheit von Devardalegierung Diphenylbenzidin zu sog. Diphenylbenzidinblau zu oxydieren. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert. Die Reaktion kann zum Nachweis und zur Unterscheidung hierhergehöriger Nitroverbindungen verwendet werden, wobei sich bei Ausführung als Tüpfelreaktion Erfassungsgrenzen von 5 bis 10 μg erreichen lassen.

Summary

In the presence of Devarda's alloy, various derivatives of nitrobenzene are able to oxidize diphenyl-benzidine to diphenyl-benzidine-blue. The mechanism of the reaction has been discussed. This reaction may be used for detection and differentiation of related nitro compounds. The identification limits are 5 to 10 μg when the spot test procedure is employed.

Résumé

Plusieurs dérivés du nitrobenzène, en présence de l'alliage de Devarda, sont capables d'oxyder la diphénylbenzidine en ce que l'on appelle le bleu de diphénylbenzidine. On discute le mécanisme de la réaction. On peut appliquer la réaction à la recherche et à la distinction des composés nitrés en question, pour lesquels on peut atteindre, en effectuant la réaction à la touche, les limites de 5 à 10 μg.

Literatur

[1] *V. Anger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 58.
[2] *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1521 (1898).
[3] *V. Anger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 386.
[4] *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, 6th Ed. Amsterdam: Elsevier. 1960. S. 131.

Brooklyn College, Brooklyn 10, New York

Ion Separation on a Thread*

By

J. Mahon and A. A. Benedetti-Pichler

With 3 Figures

(Received May 1, 1960)

West and *Mukherji*[1] devised a scheme for the separation and identification of 35 metallic ions in a single drop of unknown. In this scheme, the metals were separated into groups by solvent extraction, and then, with the use of the ring oven technique of *Weisz*, these groups were deposited in narrow circular zones on individual disks of filter paper. The disks holding the evaporation residues of the various extracts were cut into segments and the individual cations were identified by specific spot tests.

The present work deals with an attempt of improving the sensitivity of the procedure of *West* and *Mukherji* by eliminating the loss of material due to the radial dispersion in the filter paper and by taking advantage of chromatographic separations. A piece of cotton sewing thread was used instead of the filter paper. The identification of the cations was performed by observing their characteristic colors on the thread with the aid of a microscope and reflected light. Since the purpose of this paper is to demonstrate a possible modification of a technique, only five cations were used in the following explorative experiments. These cations were Fe(3), Cu(2), Ni(2), Co(2), and Zn.

The separations were performed by a procedure suggested by *Morrison*[2]. The thiocyanates of Fe(3), Co(2), and Zn were extracted with diethyl ether. Cu(2) and Ni(2) thiocyanates were complexed with pyridine and extracted with chloroform. The ions were supplied in aqueous solution.

The thiocyanate complexes of the above cations were chosen because they are distinctly colored and this permitted identification by mere inspection of the thread under the microscope. The colors are $Fe(CNS)_6^{3-}$

* On the occasion of the hundredth return of *Friedrich Emich*'s birthday.

red, $Co(CNS)_4^{2-}$ blue, $Cu(CNS)_2py_2$ green, and $Ni(CNS)_2py_2$ blue. $Zn(SCN)_4^{2-}$ is colorless, but zinc is the sole member of the group which gives a green fluorescence with morin.

Diethyl ether and chloroform, the two extraction solvents used in this work, were chosen because of their efficiency as extractants and their rapid rate of rise on the thread. Neither of these solvents leaves a residue on the thread which would interfere with the chromatographic separation or the final observation. Acetone which was used to develop the chromatographs also has these characteristics.

Mixtures with as little as 0.003 mg of each cation gave very distinct bands, and it may be expected that the limits of identification are still better.

Procedure

One drop (approx. 0.02 ml) of the aqueous test solution (0.1%) was mixed with 3 drops of 7 *M* NH_4CNS. One drop of the mixture, now 5 *M* with respect to NH_4CNS, was placed in a test tube, 10-mm outer

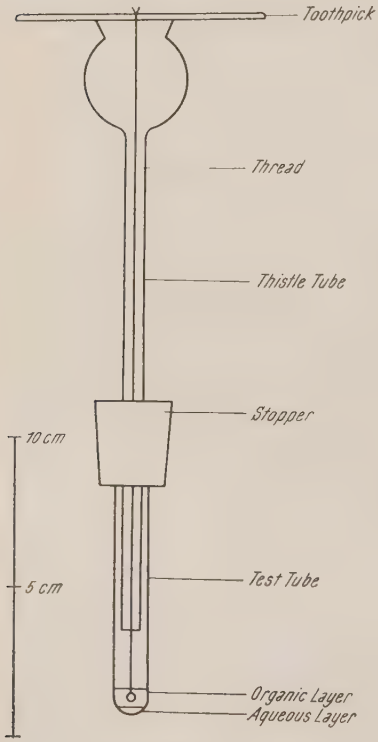


Fig. 1. Extraction

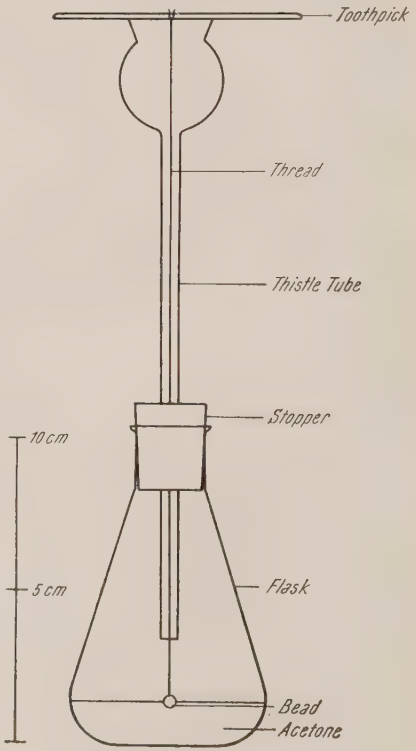


Fig. 2. Development

diameter, 75 mm long. A few drops of diethyl ether were added to the above and extraction hastened by agitation.

A tiny glass bead, 2-mm diameter, was tied to the end of an ordinary cotton thread. The thread was then briefly immersed in a test tube containing acetone to remove any foreign organic material and allowed to dry after withdrawing. The free end of the thread was then passed through a thistle tube with the aid of a thin wire and tied to a toothpick placed across the wide end of the tube.

The thistle tube containing the thread was placed inside the test tube so that the glass bead made contact with the organic layer. A cork, through which the thistle tube had been passed, was then brought to bear on the opening of the test tube (Fig. 1).

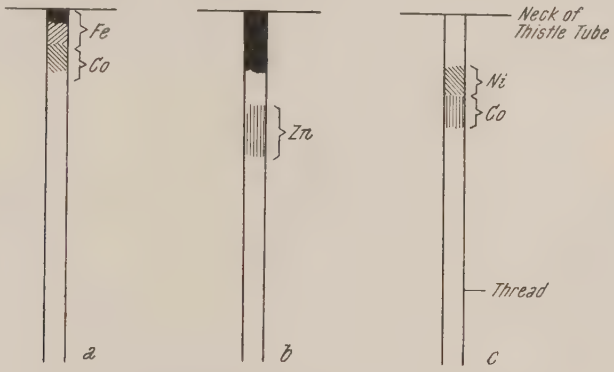


Fig. 3. Chromatograms. *a* ether extract, *b* ether extract in ultraviolet light, *c* chloroform extract

The thread was left in contact with the organic layer for two hours. At the end of this time, it was transferred to a flask containing 0.02% morin in acetone (Fig. 2) for development of the chromatogram.

The organic fluid left in the test tube was removed with a micropipet and replaced with fresh extraction solvent. After standing for fresh approximately five minutes, the solvent was removed and replaced by solvent. The extraction was repeated four or five times to insure complete removal of the Fe(3), Co, and Zn.

After the diethyl ether extraction, two drops of pyridine were added to the aqueous layer and the solution evaporated to dryness. A few drops of chloroform were added to the residue. A new thread was placed in contact with the chloroform layer (Fig. 1), and the setup was allowed to stand two hours, whereafter the thread was transferred to a flask containing acetone for development.

The development should take from 4 to 6 hours, after which time the thistle tube is removed from the flask and the thread is inspected

without withdrawing it from the thistle tube. The thistle tube is placed upon the stage of a microscope, and the thread is examined using white and ultra violet light sent obliquely down upon the object.

The thread that had been used in the diethyl ether extraction showed colored deposits at the neck of the thistle tube where evaporation of the solvent had occurred. The colored deposits appeared in the order black, red, and blue, indicating the presence of $Fe(SCN)_3$, $Fe(SCN)_6^{3-}$ and $Co(SCN)_4^{2-}$ (Fig. 3*a*). Under the ultra violet light, a green fluorescence was observed somewhat below the colored areas (Fig. 3*b*). The thread from the chloroform extraction exhibited a blue area, $Ni(SCN)_4py_2$, and below it a green area, $Cu(SCN)_4py_2$ (Fig. 3*c*).

The colored sections were separately cut out of the thread and arced on the carbon electrode of a spectrograph. In addition, a section of unexposed acetone–treated thread was inspected with the spectrograph for comparison. All of the chromatographic identifications were verified by these spectrographic tests.

Conclusion

The preliminary trials indicate that the sensitivity of the procedure of *West* and *Mukherji* may be enhanced by concentrating the extracts on a sewing thread. Chromatographic separation may be used to simplify the identification of the metals.

It is assumed that the technique may be applied to a procedure which includes all the cations normally encountered in industry. It would then offer various advantages to a laboratory which does not have available a spectrograph. The disadvantage of the time-consuming chromatographic separation may be offset by simultaneously performing many separations, the outcome of which may be rapidly inspected at the end of the work day.

Of course, the thread with the deposits may be cut into sections for further testing.

Summary

Preliminary trials indicate that the sensitivity of separation by solvent extraction may be improved by concentrating the extracts upon a thread. Chromatographic separation may be added to simplify the identification of the metals.

Zusammenfassung

Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß die Möglichkeit besteht, die Empfindlichkeit der Kationentrennung durch stufenweise Extraktion zu steigern, indem man die Extrakte auf einem Nähfaden konzentriert. Chromatographische Trennung auf dem Faden kann dazu benutzt werden, den Nachweis der einzelnen Metalle zu vereinfachen.

Résumé

Des essais préliminaires indiquent que la sensibilité de la séparation par extraction avec un solvant peut être améliorée en concentrant les extraits sur un fil. La séparation chromatographique peut être ajoutée pour simplifier l'identification des métaux.

Literature

[1] *P. W. West* and *A. K. Mukherji*, Analyt. Chemistry **31**, 947 (1959).
[2] *G. H. Morrison* and *H. Freiser*, Solvent Extraction in Analytical Chemistry. New York: Wiley. 1957.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck

Zur Frage der Gehaltsbestimmung von Dreistoffgemischen durch thermomikroskopische Methoden*

Von

M. Brandstätter-Kuhnert und J. Obkircher

Mit 14 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Mai 1960)

Die Aufnahme der thermomikroskopischen Methoden von *Kofler*[1] in das neue Österreichische Arzneibuch[2] macht auch die Frage der Anwendung dieser Methoden für die Gehaltsbestimmung von Arzneimittelgemischen aktuell. Vor allen kommt dafür die Glaspulvermethode zur Bestimmung des Lichtbrechungsvermögens der Schmelze in Betracht. Über die Möglichkeit der Verwendung dieser Methode zur Gehaltsermittlung binärer Mischungen wurde schon vielfach berichtet[3].

Zur Bestimmung von Zweistoffgemischen kann auch die Mikro-Thermoanalyse verwendet werden. Sie wurde von *L. Kofler*[4] beispielsweise für den Fall empfohlen, daß die Glaspulvermethode infolge zu geringer Lichtbrechungsunterschiede der beiden Komponenten nicht anwendbar ist. Da sie im allgemeinen zu weniger genauen Resultaten führt als die Glaspulvermethode, ist diese ihr grundsätzlich vorzuziehen.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über den Verlauf der Lichtbrechungskurven in binären Systemen[5] wurde mehrfach die Frage an uns herangetragen, ob eine Möglichkeit besteht, durch Bestimmung der Lichtbrechung der Schmelze und des Punktes der primären Kristallisation Aussagen über die Zusammensetzung eines Dreistoffgemisches zu machen.

Es stand von vornherein fest, daß allein durch die Bestimmung der Lichtbrechung keine eindeutige Definition der Zusammensetzung einer ternären Mischung zu erwarten ist, denn während in Zweistoffsystemen jedem der möglichen Gemische eine bestimmte Lichtbrechung zukommt,

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

war vorauszusehen, daß im ternären System jeweils mehrere Gemische dieselbe Lichtbrechung haben würden. Von den thermoanalytisch untersuchten Dreistoffsystemen weiß man, daß es Scharen von Isothermen der primären Kristallisation gibt, so daß auch mit dieser Methode allein keinesfalls eine Gehaltsbestimmung möglich ist. Die Klärung der Frage, ob die Kombination dieser zwei Methoden zur Analyse von Dreistoffgemischen führen kann, war das Ziel der vorliegenden Untersuchungen.

Um ein Dreistoffsystem vollständig erfassen zu können, ist es zweckmäßig, neben den drei binären Systemen eine Schnittserie durch das Konzentrationsdreieck zu bestimmen[6]. Diese besteht aus einer Reihe von quasibinären Systemen, die parallel zu einer Seite des Konzentrationsdreiecks verlaufen. Von sämtlichen binären und quasibinären Mischungen werden die Schmelzintervalle von der eutektischen Temperatur bis zum Schmelzende (Punkt der primären Kristallisation) bestimmt und außerdem die Temperatur der Lichtbrechungsgleichheit zwischen der Schmelze und den zugesetzten Glassplittern.

Adalin—Phenacetin—Salicylamid

Wir wählten uns als Modellbeispiel ein einfaches ternäres System aus, in dem alle Komponenten miteinander Eutektika bilden. Die Suche

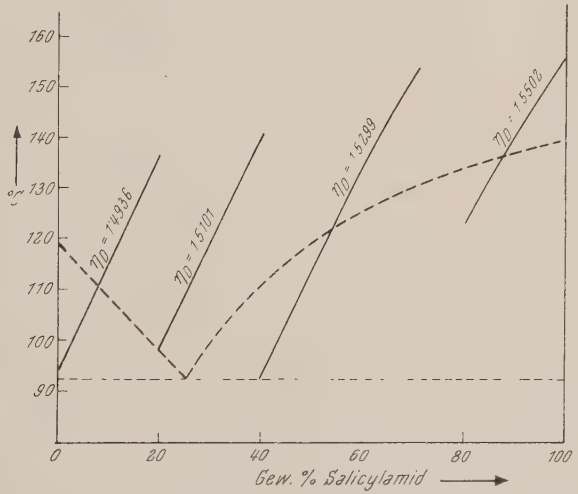


Abb. 1. Binäres System Adalin – Salicylamid
——— Lichtbrechung, -------- Thermoanalyse

nach geeigneten Stoffen war durch Verwendung der Kontaktmethode von *A. Kofler*[7] wesentlich erleichtert. An die Stoffe stellten wir außerdem folgende Anforderungen: Sie durften sich nicht zersetzen, der Unter-

schied der Schmelzpunkte sollte nicht zu groß sein, außerdem sollte keiner der Stoffe besonders stark flüchtig sein. Der Unterschied in der Lichtbrechung mußte aber entsprechend groß sein. In den drei Arznei-

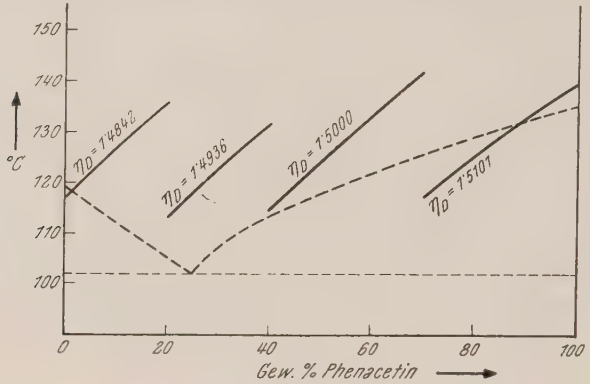


Abb. 2. Binäres System Adalin – Phenacetin
——— Lichtbrechung, -------- Thermoanalyse

mitteln Adalin, Phenacetin und Salicylamid fanden wir Substanzen, die für unsere Versuche geeignet waren. Die Lichtbrechungsunterschiede

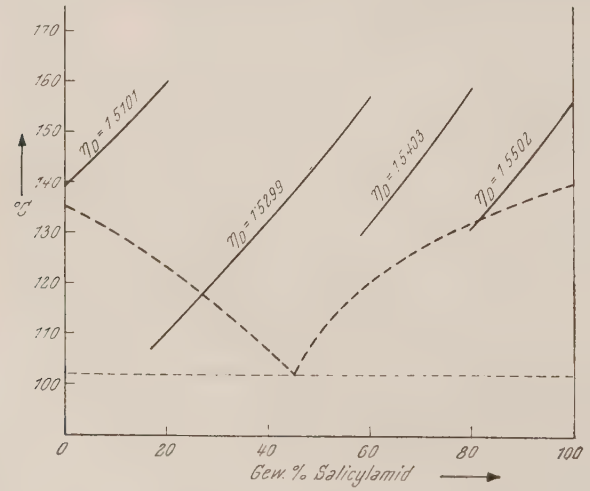


Abb. 3. Binäres System Phenacetin – Salicylamid
——— Lichtbrechung, -------- Thermoanalyse

zwischen den drei Stoffen sind so groß, daß für jedes der binären Systeme vier verschiedene Gläser verwendet werden müssen. Die Temperaturkurven für die Lichtbrechungsgleichheit verlaufen demnach sehr steil

und in den binären Systemen liegen ideale Verhältnisse für die Gehaltsbestimmung von Zweistoffgemischen vor. So hat in dem System Adalin-Salicylamid (Abb. 1) eine Konzentrationsänderung von 1% eine Temperaturänderung von 2° zur Folge, in den beiden anderen Systemen (Abb. 2, 3) von 1°. Da die Fehlergrenze für Lichtbrechungsbestimmungen im Natriumlicht unter 1° liegt, kann in diesem Fall die Zusammensetzung auf $^1/_2$% bzw. auf 1% bestimmt werden.

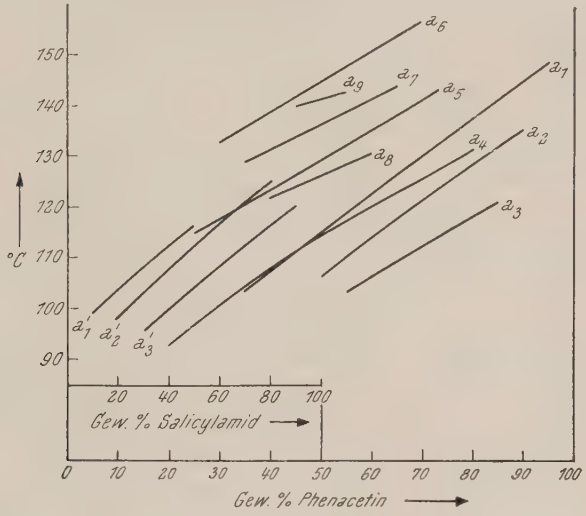


Abb. 4. Schnittserie parallel zu Adalin—Phenacetin:
Lichtbrechung $n_D = 1{,}5000 - a_1'$
$n_D = 1{,}5101 - a_1, a_2'$
$n_D = 1{,}5204 - a_2, a_3'$
$n_D = 1{,}5299 - a_3, a_4, a_5, a_6$
$n_D = 1{,}5403 - a_7$
$n_D = 1{,}5502 - a_8, a_9$

Bezüglich der Kristallisationskurven sind die Verhältnisse in den binären Systemen erwartungsgemäß wesentlich ungünstiger. Der Verlauf der Kurven ist teilweise sehr flach, so daß einer Temperaturänderung von 1° nicht selten eine Konzentrationsänderung von 5% entspricht.

Die Schnitte für die quasibinären Systeme wurden von 10% zu 10% geführt und damit das ganze Konzentrationsdreieck gleichmäßig erfaßt. In Tabelle 1 sind die Temperaturen der Lichtbrechungsgleichheit zwischen den Glassplittern und der Schmelze (T. Lbg.) für alle untersuchten Gemische zusammengestellt. Die senkrechten Zahlenreihen entsprechen der Schnittserie parallel zum binären System Adalin—Salicylamid. Die waagrechten der Serie Adalin—Phenacetin und in der Diagonale

Tabelle 1

Adalin 100%	Bereich	Phenacetin 0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
0%	I	117,5°	126,5°	136°	105°	115°	124°	133°	142°	125°	132,5°	139°
10%	II	99°	108,5°	116,5°	103,5°	111,5°	120°	126,5°	134,5°	141°	149°	
20%	III	98°	108,5°	117°	125°	106,5°	114,5°	121,5°	128,5°	135,5°		
30%	IV	95,5°	104°	113,5°	120,5°	103,5°	110°	115°	121°			
40%		93°	101°	108,5°	114,5°	120°	126,5°	131,5°				
50%	V	115°	120,5°	126°	132,5°	138,5°	144,5°					
60%		133,5°	139°	145°	151°	157°						
70%	VI	129,5°	134°	139°	144°							
80%		122,5°	126,5°	131°								
90%	VII	140°	143°									
100%		156,5°										

Salicylamid

Bereich I $n_D = 1{,}4842$
II $n_D = 1{,}5000$
III $n_D = 1{,}5101$
IV $n_D = 1{,}5204$
V $n_D = 1{,}5299$
VI $n_D = 1{,}5403$
VII $n_D = 1{,}5502$

Tabelle 2

Adalin 100%	Phenacetin 0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
0%	119°	112°	105,5°	108°	114°	118°	122°	125,5°	129°	132,5°	135°
10%	108°	103°	98°	103°	109,5°	114°	118°	122°	126,5°	130°	
20%	98°	94°	89,5°	99°	105,5°	111,5°	115,5°	120°	124,5°		
30%	100,5°	98°	95°	92°	99°	106,5°	112°	116°			
40%	111°	109°	107°	105°	103°	102°	107,5°				
50%	119,5°	118°	115,5°	114°	112°	111°					
60%	125°	123,5°	122,5°	121,5°	120,5°						
70%	130,5°	129,5°	128,5°	127°							
80%	134°	133°	132°								
90%	137°	136°									
100%	140°										

Salicylamid

Ternäres Eutektikum: 81°,
55% Adalin, 22% Phenac., 23% Salicylamid.

Binäre Eutektika:
Adalin—Phenacetin: 102°, 25% Phenacetin,
Adalin—Salicylamid: 92,5°, 25,5% Salicylamid,
Phenacetin—Salicylamid: 102°, 45% Salicylamid.

schließen sich an das Zweistoffsystem Salicylamid-Phenacetin die Zahlen für die entsprechenden quasibinären Systeme dieser Serie an. Da zur Aufstellung dieses ternären Systems 7 Gläser mit verschiedenen Brechungsindices notwendig sind, ist der direkte Vergleich nur innerhalb der durch punktierte Linien abgegrenzten Felder möglich, die die Geltungsbereiche der Gläser markieren.

Die Temperaturen für die Punkte der primären Kristallisation sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Anordnung ist analog der Tabelle 1 getroffen. In Abb. 4 sind die T. Lbg.-Kurven einer Schnittserie parallel

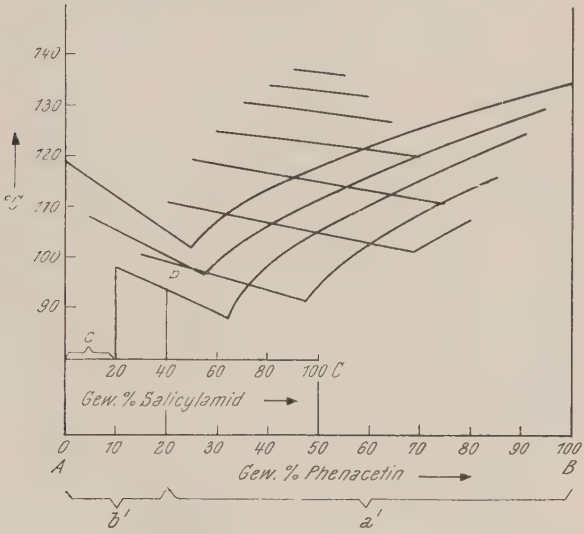


Abb. 5. Schnittserie parallel zu Adalin—Phenacetin: Thermoanalyse

zu dem binären System Adalin—Phenacetin dargestellt und in Abb. 5 die entsprechenden Kurven für die primäre Kristallisation. Unter Benützung eines Hilfsmaßstabes, der den Hauptmaßstab halbiert, kann von jedem Punkt aus die Konzentration der drei Komponenten abgelesen werden[6]. Um den Gehalt eines Gemisches P an C zu ermitteln, wird die Kurve bis zu ihrem Beginn verfolgt und auf dem Hilfsmaßstab die Konzentration c abgelesen (Abb. 5). Den Gehalt an A (a) und B (b) erhält man, wenn man durch P die Ordinate legt und auf dem Hauptmaßstab abliest. $a = a' - \frac{c}{2}$; $b = b' - \frac{c}{2}$.

Trägt man die Temperaturen für die Lichtbrechungsgleichheit aus der Schnittserie in ein Konzentrationsdreieck ein und verbindet die Punkte gleicher Temperatur miteinander, so erhält man die Isothermen für die Lichtbrechung (Abb. 6). Diese verlaufen ziemlich regelmäßig

in einer Richtung durch das ganze Dreieck. Komplizierter liegen die Verhältnisse für die primäre Kristallisation (Abb. 7). Die von den binären eutektischen Punkten ausgehenden Kurven, die sich im ternären eutektischen Punkt treffen (Raumkurven), teilen die Fläche des Dreiecks in drei Zustandsfelder. Die genaue prozentuelle Zusammensetzung der drei Komponenten im ternären eutektischen Punkt wird graphisch er-

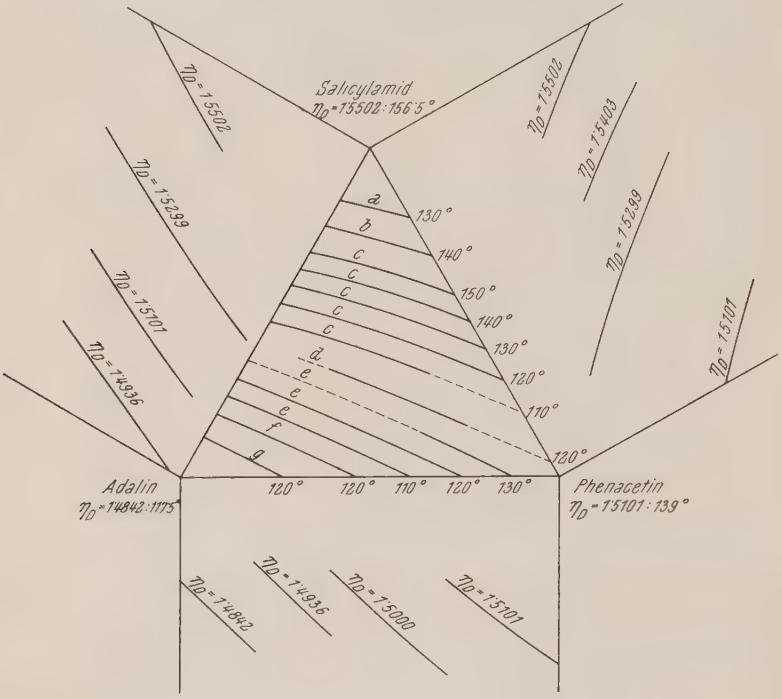


Abb. 6. Konzentrationsdreieck Adalin – Phenacetin – Salicylamid:
Lichtbrechungsisothermen $a - n_D = 1{,}5502$
$b - n_D = 1{,}5403$
$c - n_D = 1{,}5299$
$d - n_D = 1{,}5204$
$e - n_D = 1{,}5101$
$f - n_D = 1{,}5000$
$g - n_D = 1{,}4936$

mittelt[8]. In jedem der drei Felder bildet die an der Ecke angegebene Komponente das Primärkristallisat. Die Isothermen der primären Kristallisation werden durch die Lage der eutektischen Punkte bestimmt und verlaufen in jeder der drei Konzentrationsflächen in verschiedener Richtung. Wenn man die beiden Konzentrationsdreiecke übereinander projiziert, so schneiden sich die Lichtbrechungsisothermen

mit den Kristallisationsisothermen in den einzelnen Feldern unter verschiedenen Winkeln. Je steiler die Lichtbrechungsisothermen auf den Kristallisationsisothermen stehen, um so günstiger sind die Bedingungen für die Bestimmung der Zusammensetzung einer Mischung, die durch den Schnittpunkt der Isothermen fixiert wird. Anderseits ist ein nahezu paralleler Verlauf für die Gehaltsermittlung ungeeignet. Demnach ist

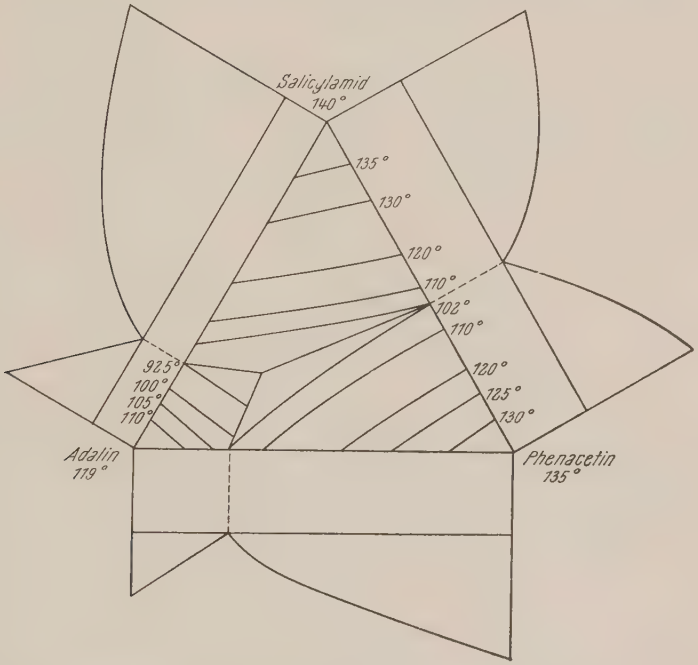


Abb. 7. Konzentrationsdreieck Adalin—Phenacetin—Salicylamid. Isothermen der primären Kristallisation

das Konzentrationsfeld des Phenacetins am besten geeignet, auch das Feld des Salicylamids müßte gute Bedingungen ergeben, während in dem kleinen Feld des Adalins nicht mit Gehaltsbestimmungen zu rechnen ist.

Um ein Bild von der Genauigkeit zu erhalten, die bei dieser Art der Gehaltsbestimmung erreicht werden kann, wird in Tabelle 3 für verschiedene Punkte im Konzentrationsdreieck der Einfluß der Fehler, mit denen bei den Bestimmungen der Lichtbrechung und der primären Kristallisation gerechnet werden muß, auf die Konzentration dargestellt. In der ersten Zeile jedes Beispiels sind die für den Schnittpunkt der beiden Isothermen geltenden Konzentrationen angegeben. Aus den weiteren Zahlen sind die Konzentrationsverschiebungen zu ersehen, die

ein Fehler von $\pm 1°$ bei der Bestimmung der T. Lbg. bzw. der prim. Krist. verursacht. Im Konzentrationsfeld des Phenacetins (1, 2) kann innerhalb des ganzen Bereiches mit etwa gleich großen Abweichungen gerechnet werden, während im Feld des Salicylamids (3, 4, 5) gegen die Spitze zu, das heißt bei großer Salicylamidkonzentration die Gehaltsbestimmung für die beiden anderen Komponenten auf Fehler bei der Bestimmung der prim. Krist. zu stark reagiert.

Tabelle 3

	Isotherme T. Lbg. °C	Isotherme pr. Kr. °C	Gew.-% Phenacetin	Gew.-% Adalin	Gew.-% Salicylamid
1.	120	120	59,8	33,2	7
	— 1		59,5	34	6,5
	+ 1		60,2	32	7,8
		— 1	58	34	8
		+ 1	62	32	6
2.	140	130	87	6,5	6,5
	— 1		86,5	7,5	6
	+ 1		87,5	5,5	7
		— 1	85,5	7	7,5
		+ 1	89	5,5	5,5
3.	110	102	31,5	30,5	38
	— 1		30,5	31,8	37,7
	+ 1		32,5	29	38,5
		— 1	33,5	29	37,5
		+ 1	29,5	31,8	38,7
4.	140	120	27	17,5	55,5
	— 1		26	18,7	55,3
	+ 1		28	16	56
		— 1	28,5	16,5	55
		+ 1	24	19,5	56,5
5.	130	134	7,5	10	82,5
	— 1		7	11	82
	+ 1		8,5	9	82,5
		— 1	13	6	81
		+ 1	1	15	84

Pyramidon—Phenacetin—Luminal

Da die Beziehungen zwischen den Stoffen nicht immer so einfacher Art sind, wie es bei unserem ersten Beispiel der Fall ist, haben wir auch ein thermoanalytisch komplizierteres System bearbeitet, für das außerdem auch bezüglich der Lichtbrechung weniger günstige Bedingungen herrschen. Aus praktischen Erwägungen wurde wieder ein Arzneimittelgemisch gewählt.

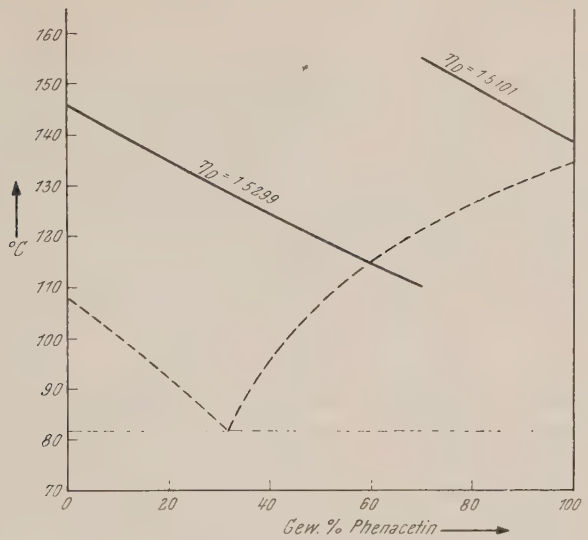


Abb. 8. Binäres System Pyramidon—Phenacetin
——— Lichtbrechung, -------- Thermoanalyse

Zwischen Pyramidon und Luminal tritt eine Verbindung in dem molaren Verhältnis 1 : 1 auf. In den binären Systemen Pyramidon—Phenacetin (Abb. 8) und Phenacetin—Luminal (Abb. 9) sind die Kurven der T. Lbg. wieder leicht gekrümmt, während bei Pyramidon—Luminal (Abb. 10) die Abweichungen von der Verbindungsgeraden ziemlich groß

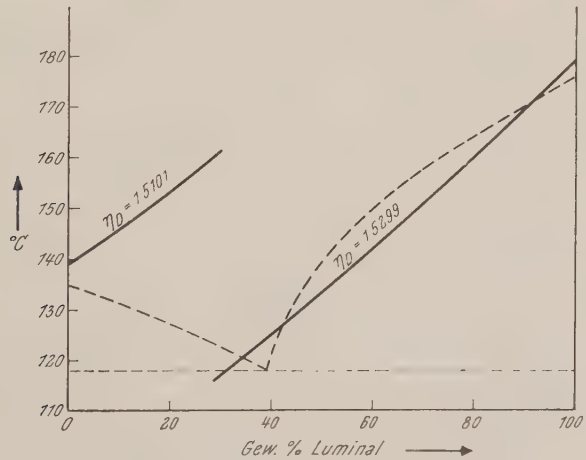


Abb. 9. Binäres System Phenacetin—Luminal
——— Lichtbrechung, -------- Thermoanalyse

Tabelle 4

Pyramidon 100%	Phenacetin										
	Bereich I							Bereich II			
	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
0%	146°	140,5°	135,2°	130°	125°	120°	115°	155°	149,5°	144,5°	139°
10%	151,5°	146°	140,5°	135°	129,5°	123,5°	118,5°	157,5°	152°	146°	
20%	157,5°	152°	145,5°	139,5°	133,5°	127,5°	121°	160°	153°		
30%	163°	156,5°	150°	143,5°	136°	128,5°	122°	162°			
40%	167°	160°	152,5°	145°	137,5°	130°	124,5°				
50%	170°	162,5°	153,5°	147°	138,5°	133°					
60%	173°	163,5°	156,5°	148°	142°						
70%	174,5°	166°	157°	150,5°							
80%	176°	167,5°	159,5°								
90%	177,5°	169°									
100%	179°										
Luminal											

Bereich I $n_D = 1{,}5299$
II $n_D = 1{,}5101$

Tabelle 5

Pyramidon 100%	Phenacetin									
	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
0%	108°	100,5°	92,5°	83,5°	96°	107°	115°	122,5°	127,5°	131,5°	135°
10%	102°	94°	87,5°	86°	100,5°	110°	118°	123,5°	127,5°	131,5°	
20%	116°	113°	108°	95°	103°	112°	119°	123,5°	127,5°		
30%	127,5°	125°	117°	96,5°	105°	113°	119,5°	124°			
40%	133°	127,5°	120°	100°	107°	114°	120°				
50%	134°	130°	125°	133,5°	137°	140°					
60%	144,5°	144°	143°	147°	150°						
70%	156,5°	156°	156,5°	157°							
80%	165°	165°	164°								
90%	170,5°	170°									
100%	176°										
Luminal											

Ternäre Eutektika:
E_1: 79°, 67% Pyr., 28% Phen., 5% Luminal.
E_2: 97°, 29% Pyr., 32% Phen., 39% Luminal.

Binäre Eutektika:
Pyramidon—Phenacetin: 82°, 31,5% Phenacetin.
Phenacetin—Luminal: 118°, 39% Luminal.
Pyramidon—Luminal: E_1 98°, 8% Luminal,
E_2 133°, 52% Luminal.

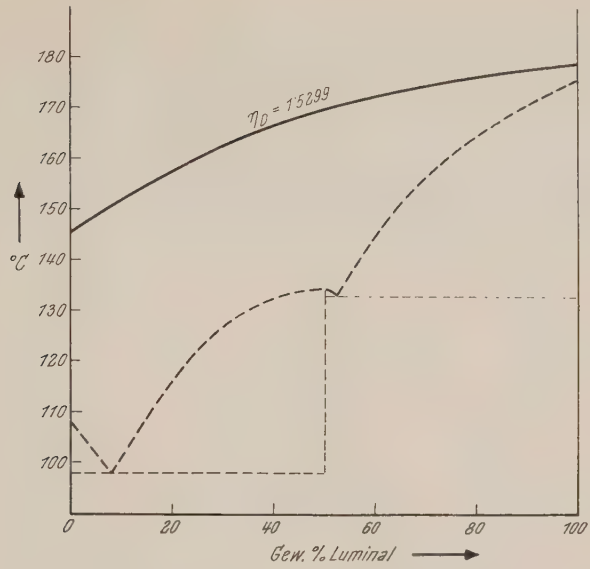


Abb. 10. Binäres System Pyramidon—Luminal
——— Lichtbrechung, -------- Thermoanalyse

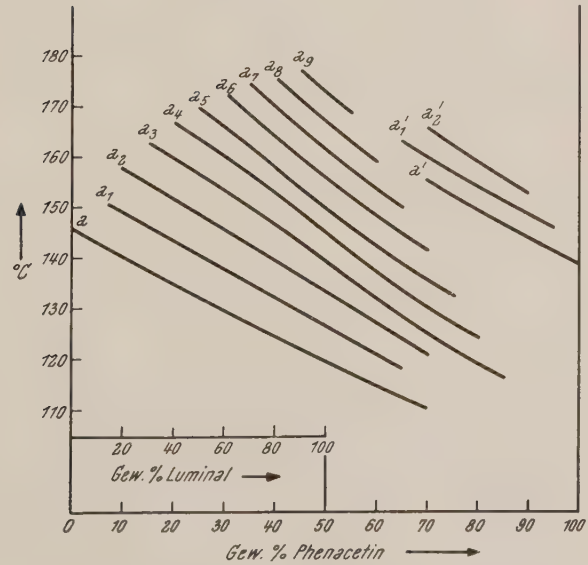


Abb. 11. Schnittserie parallel zu Pyramidon—Phenacetin
Lichtbrechung n_D = 1,5101 — a', a_1', a_2'
n_D = 1,5299 — a—a_9

sind[5]. Die Kurven für die primäre Kristallisation verlaufen teilweise steiler als die Lichtbrechungskurven, so daß für die Gehaltsbestimmung binärer Gemische in bestimmten Konzentrationsbereichen, insbesondere bei Pyramidon—Luminal, die Thermoanalyse der Glaspulvermethode vorzuziehen ist.

In Tabelle 4 und 5 sind die Temperaturen der Lichtbrechungsgleichheit bzw. der primären Kristallisation für die Schnittserien angegeben und in Abb. 11 und 12 sind die quasibinären Schnitte graphisch dargestellt.

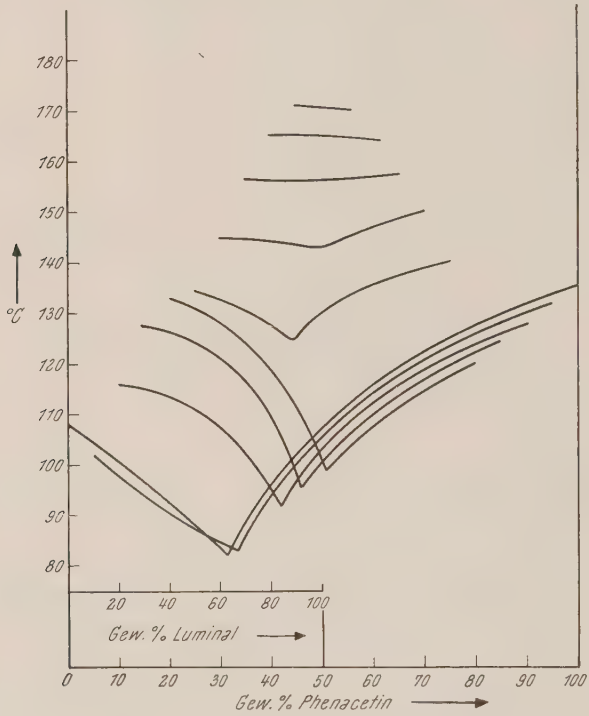


Abb. 12. Schnittserie parallel zu Pyramidon—Phenacetin: Thermoanalyse

Auf die Lichtbrechungsisothermen im Konzentrationsdreieck wirkt sich die Molekülverbindung insofern aus, als diese teilweise leichte Knicke aufweisen (Abb. 13). Bei der Thermoanalyse treten im ternären System, durch die Molekülverbindung bedingt, zwei ternäre eutektische Punkte auf. Die Fläche des Konzentrationsdreiecks wird dadurch in vier Zustandsfelder zerlegt (Abb. 14).

Die Möglichkeiten für die Gehaltsbestimmung sind in den einzelnen Feldern des Konzentrationsdreiecks verschieden. Die Isothermen der primären Kristallisation werden im Zustandsfeld des Luminals von den

Lichtbrechungsisothermen ziemlich steil geschnitten; dasselbe gilt für das schmale Feld des Pyramidons. Im Feld des Phenacetins herrschen keine einheitlichen Verhältnisse und besonders ungünstig wirkt sich der teilweise parallele Verlauf der Isothermen in dem Gebiet aus, in dem die Molekülverbindung als Primärkristallisat vorliegt. In diesem Dreistoffsystem, das wir allerdings von vornherein nach ungünstigen Aspekten ausgewählt haben, ist das Konzentrationsgebiet, das für die Gehaltsbestimmung in Betracht kommt, ziemlich klein. In Tabelle 6 sind für

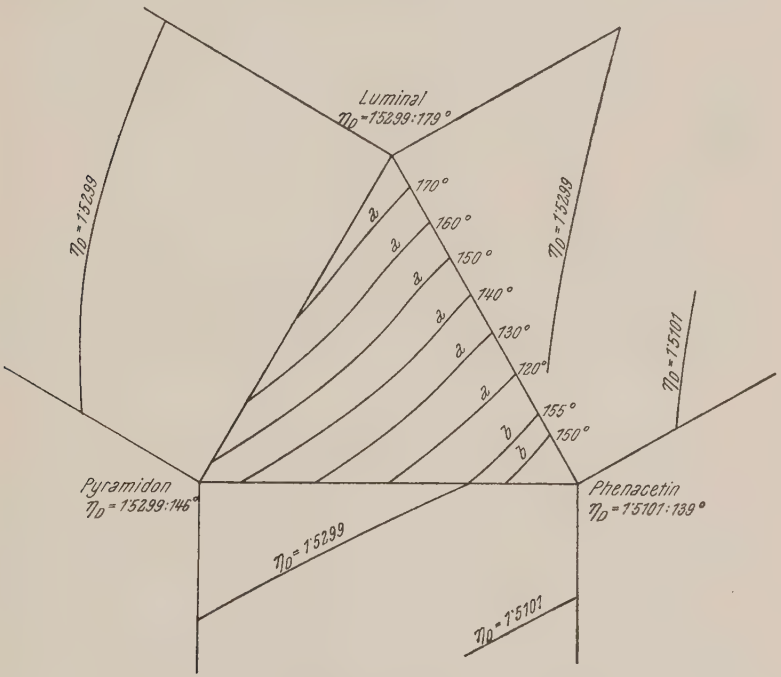


Abb. 13. Konzentrationsdreieck Pyramidon—Phenacetin - Luminal
Lichtbrechungsisothermen $a - n_D = 1{,}5299$
$b - n_D = 1{,}5101$

die Schnittpunkte von zwei Isothermenpaaren aus dem Feld des Luminals die Konzentrationen und ihre Veränderungen durch Fehler bei der Bestimmung der Konstanten wiedergegeben. Obwohl bei diesem Beispiel die Lichtbrechungsunterschiede viel geringer sind als beim System Adalin—Phenacetin—Salicylamid, wirken sich Fehler nicht stärker aus als dort, weil hier die Kurven der prim. Krist. wesentlich steiler verlaufen.

Schon aus diesen beiden Beispielen läßt sich erkennen, daß grundsätzlich Möglichkeiten zur Gehaltsermittlung ternärer Gemische durch

Kombination der Lichtbrechungsbestimmung mit der Bestimmung der primären Kristallisation bestehen. Allerdings muß die Einschränkung gemacht werden, daß es in jedem Dreistoffsystem ein Konzentrationsgebiet geben wird, für das nur annähernde Bestimmungen möglich sind. Als optimale Voraussetzungen sind große Lichtbrechungsunterschiede zwischen den drei Komponenten, steile Kurven der primären Kristalli-

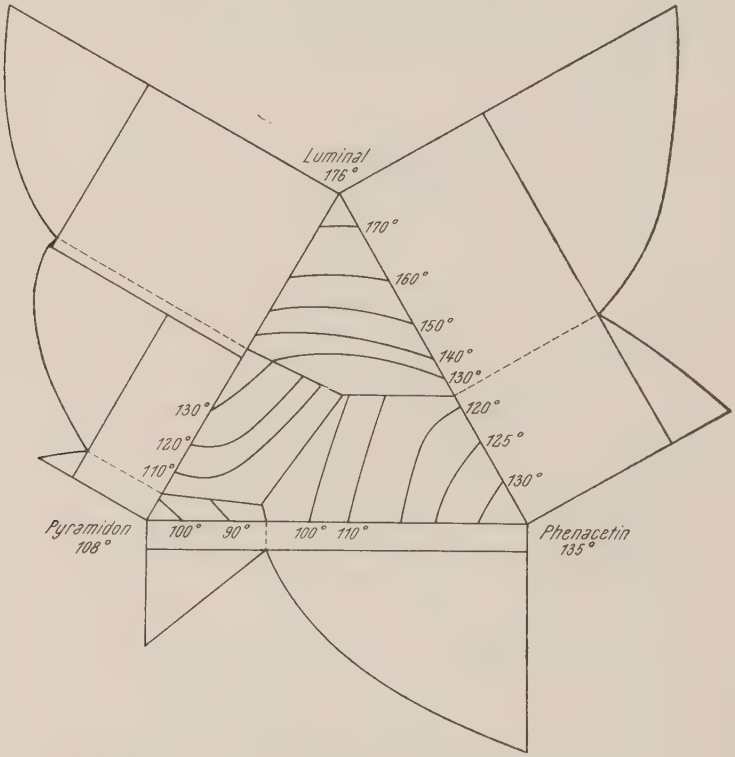


Abb. 14. Konzentrationsdreieck Pyramidon – Phenacetin – Luminal. Isothermen der primären Kristallisation

sation in den Zweistoffsystemen und das Auftreten einfacher Eutektika zu nennen. Stoffe, die Mischkristalle bilden, eignen sich ebensowenig wie Substanzen, die Mischungslücken der flüssigen Phasen aufweisen. Molekülverbindungen wirken sich nicht unbedingt ungünstig aus; in bestimmten Konzentrationsgebieten sind sie ohne Einfluß.

Die Frage, ob eine Aussicht besteht, ternäre Arzneigemische allein durch Bestimmung des Schmelzintervalles und der Lichtbrechung der Schmelze auf ihre quantitativ richtige Zusammensetzung zu prüfen, kann ebenfalls bedingt bejaht werden. Falls das Gemisch in einem ge-

Tabelle 6

Isothermen T. Lbg. °C	Isothermen pr. Kr. °C	Gew.-% Pyramidon	Gew.-% Phenacetin	Gew.-% Luminal
150	140	16	26,5	57,5
— 1		15	27,5	57,5
+ 1		17	25	58
	— 1	17	26	57
	— 2	18	26	56
	+ 1	15	26,5	58,5
	+ 2	13,5	27	59,5
160	160	8	17,5	74,5
— 1		6,5	19	74,5
+ 1		9,5	16	74,5
	— 1	10	17	73
	— 2	12	16,5	71,5
	+ 1	6	18	76
	+ 2	4	18,5	77,5

eigneten Konzentrationsfeld liegt, wird es möglich sein, eine Prüfung in der Form vorzuschreiben: Das Gemisch $A\,B\,C$ muß (im Flächenpräparat) von $a°$ bis $b°$ schmelzen und die Lichtbrechungsgleichheit mit dem Glas n muß bei $c°$ liegen. Untersuchungen darüber sind noch im Gange.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der Gemische erfolgte nach der volumetrischen Methode von *H. A. Shonle* und *E. C. Kleiderer*[13]. Als Lösungsmittel wurde für beide Systeme konz. Alkohol verwendet.

Die Bestimmungen der T. Lbg. wurden in Natriumlicht ausgeführt. Die Werte sind sehr gut reproduzierbar, da sich in der Schmelze eine gute Durchmischung der Komponenten erreichen läßt. Allerdings muß eine gewisse Übung in dieser Methode vorausgesetzt werden.

Die Reproduzierbarkeit der Punkte der primären Kristallisation ist im allgemeinen nicht so gut wie die der Lichtbrechung, da an den Kristallfilmen im Objektträger-Deckglaspräparat beim Auftreten eines grobkörnigen Primärkristallisats nicht selten lokale Entmischungen eintreten. Im System Adalin—Phenacetin—Salicylamid herrschten auch diesbezüglich günstige Bedingungen, so daß die Abweichungen der Einzelbestimmungen nicht größer als 1° waren. In dem System mit der Molekülverbindung dagegen, das vor allem im Konzentrationsfeld der Verbindung sehr träge kristallisiert, waren Abweichungen von 2° zu verzeichnen. Durch Verwendung des Mittelwertes aus mehreren Bestimmungen kommt man auch hier im allgemeinen auf geringere Fehler. Wir haben auch versucht, durch Bestimmung dieser Punkte auf der Kofler-Heizbank[9] eine bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen. Die Klarschmelzgrenze wird dabei als Punkt der primären Kristallisation abgelesen. Die Reproduzierbarkeit wird zwar nicht wesentlich beeinflußt, doch ist diese Methode dann von Vorteil, wenn die Stoffe schlecht kristallisieren. Zur Herstellung eines Kristallfilmes wird das Gemisch zwischen Objektträger und Deckglas vollständig geschmolzen

und wieder zur Kristallisation gebracht. Bei sehr geringer Kristallisationsgeschwindigkeit kann es u. U. trotz Impfens am Deckglasrand Stunden dauern, bis ein Präparat erstarrt ist. Für die Bestimmung auf der Heizbank dagegen genügt es, das Gemisch unter Zusatz eines flüchtigen Lösungsmittels ganz fein zu verreiben.

Soll eine Gehaltsbestimmung ausgeführt werden, so muß man sich orientieren, in welchem Feld des Konzentrationsdreiecks sich das Gemisch befindet. Falls die Kristallform der Komponenten verschieden ist, kann man an den beim Abkühlen wieder wachsenden Restkristallen erkennen, welche der drei Komponenten als Primärkristallisat vorliegt. Nicht immer sind jedoch die Stoffe am Habitus der Kristalle unterscheidbar. Durch Kontaktpräparate der Gemische mit den entsprechenden Reinsubstanzen[10] ist eine Entscheidung darüber möglich.

Ist ein stärker flüchtiger Stoff an dem Dreistoffgemisch beteiligt, so ist es zweckmäßig, das Deckglas mit einer Polyäthylenfolie abzudichten[11].

Wenn wir bei der Auswahl unserer Modellbeispiele die Forderung gestellt haben, daß die drei Stoffe sich nicht zersetzen dürfen, so geschah das deshalb, weil wir die beiden Systeme vollständig aufnehmen wollten. Für die Praxis dürfte das ja kaum notwendig sein, sondern man wird sich in einem gekürzten Verfahren[10] ein Bild über die Beziehungen der drei Stoffe machen und nur den Ausschnitt aus dem ternären System, der für die Bestimmungen in Betracht kommt, genauer untersuchen. Dadurch besteht die Möglichkeit, nur mit quasibinären Systemen zu arbeiten, wobei der Schmelzpunkt vielfach unter die Zersetzungsgrenze herabgesetzt wird[12], so daß Schmelzen unter Zersetzung kein grundsätzliches Hindernis darstellt.

Zusammenfassung

An den zwei Systemen Adalin—Phenacetin—Salicylamid und Pyramidon—Phenacetin—Luminal wurde die Möglichkeit der Gehaltsbestimmung ternärer Gemische durch Bestimmung der Lichtbrechung der Schmelze und der primären Kristallisation geprüft. Durch Erstellung der Lichtbrechungsisothermen und der Isothermen der primären Kristallisation im Konzentrationsdreieck konnte der Einfluß der Beziehungen dieser zwei Konstanten auf die quantitative Bestimmung untersucht werden. Es wurde festgestellt, daß in jedem Konzentrationsdreieck, auch bei optimalen Bedingungen, ein Konzentrationsfeld auftritt, das für Gehaltsbestimmungen schlecht geeignet ist, weil der Winkel zwischen den Isothermen der Lichtbrechung und denen der primären Kristallisation sehr klein ist, bzw. die Isothermen fast parallel laufen. In den Feldern, in denen der Schnittwinkel groß ist, sind dagegen Gehaltsbestimmungen möglich.

Summary

The possibility of determining the content of ternary mixtures by measuring the refraction isotherms of the fusion and the primary crystallization was tested on the two systems: adalin–phenacetin–salicylamide and antipyrine–phenacetin–luminal. By plotting the refraction isotherms of the fusion and the isotherms of the primary crystallization in the concentration triangle it was possible to investigate the influence of the relations of these two

constants on the quantitative determination. It was found that in each concentration triangle, even at optimal conditions, there is a concentration field which is poorly suited for the determination of the content, because the angle between the isotherms of the refraction and those of the primary crystallization is very small, or the isotherms are almost parallel to each other. On the other hand, the determinations of the contents are quite feasible in those fields in which the angle of intersection is large.

Résumé

Pour les deux systèmes adaline—phénacétine—salicylamide et antipyrine—phénacétine—luminal, on a essayé la possibilité de détermination de la teneur des mélanges ternaires par mesure de l'indice de réfraction de la masse fondue et des premiers cristaux. En traçant sur un diagramme triangulaire des concentrations des isothermes de réfraction et des isothermes de cristallisation primaire, on a pu étudier l'influence des rapports de ces deux constantes sur le dosage quantitatif. On a établi que dans chaque diagramme triangulaire des concentrations, dans les conditions optimales, se présente un domaine de concentration qui ne convient pas pour les dosages, parce que l'angle entre les isothermes de réfraction et ceux de la cristallisation primaire est très aigu, ou, même, les isothermes sont presque parallèles. Par contre, dans les domaines pour lesquels l'angle d'intersection est grand, les dosages sont possibles.

Literatur

[1] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Thermomikromethoden. Innsbruck: Wagner. 1954; *A. Kofler*, „Mikroskopische Methoden" in „Handbuch der mikrochemischen Untersuchungsmethoden" herausgegeben von *F. Hecht* und *M. K. Zacherl*, Wien: Springer-Verlag. 1954.

[2] *M. Brandstätter-Kuhnert*, Scient. Pharmaceut. **27**, 160 (1959).

[3] *E. Lindpaintner*, Arch. Pharmaz. **277**, 398 (1939); *F. Reimers*, Dansk Tidssk. Farmac. **14**, 219 (1940); *G. Dultz*, Süddtsch. Apoth.-Ztg. **81**, 277 (1941); *L. Kofler* und *M. Baumeister*, Z. analyt. Chem. **124**, 385 (1942); *H. J. Lennartz*, Pharmaz. Zentralhalle **87**, 225 (1948); *A. Sekera* und *J. Pokorny*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 103.

[4] *L. Kofler*, Arch. Pharmaz. **282**, 20 (1944).

[5] *M. Brandstätter-Kuhnert* und *A. Martinek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 803.

[6] *M. Brandstätter* und *H. Wachter*, Mh. Chem. **87**, 595 (1956).

[7] *A. Kofler*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 363 (1941).

[8] *K. Hrynakowski*, Z. physik. Chem., Abt. A **171**, 99 (1934).

[9] *L. Kofler* und *H. Winkler*, Arch. Pharmaz. **283**, 176 (1950).

[10] *A. Kofler*, Z. Elektrochem. **51**, 38 (1945).

[11] *A. Kofler*, Mikroskopie **13**, 82 (1958).

[12] *H. J. Lennartz*, Z. analyt. Chem. **127**, 5 (1944).

[13] *H. A. Shonle* und *E. C. Kleiderer*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2489 (1934).

Service Central de Microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique
39 bis, rue de Dantzig, Paris

Sur le microdosage de l'azote d'après le principe de Dumas*

Amélioration de la technique de *Shelberg* et *Schöniger*

Par

R. Lévy et **B. Cousin**

Avec 4 Figures

(Reçu le 2 mai 1960)

La méthode de microdosage de l'azote de *Pregl* a suscité de très nombreux travaux qui ont conduit à l'élaboration de diverses variantes concernant l'appareillage, le montage et le mode opératoire. Parmi celles-ci, l'une des plus intéressantes est celle qui a été décrite initialement par *Shelberg*[6] et modifiée par *Schöniger*[5]; elle permet d'abaisser à une quinzaine de minutes la durée d'une détermination individuelle effectuée dans une série. Dès sa publication, cette technique a été introduite dans nos laboratoires sous une forme comportant diverses améliorations, qui sont visibles sur le montage de la Fig. 1 et sont décrites ci-après.

1. Simplification du circuit gazeux

Le contre balayage pratiqué par *Schöniger*, entre deux déterminations successives, s'est révélé superflu et a été abandonné, ce qui a permis de simplifier le circuit gazeux et d'y supprimer *3* robinets à *3* voies sur *4*. Le générateur à anhydride carbonique, le tube à combustion mobile, l'unique robinet à *3* voies, le tube à combustion fixe, le robinet de l'azotomètre et l'azotomètre sont raccordés de façon classique dans l'ordre indiqué (Fig. 1). Entre deux déterminations le remplissage du tube fixe est simplement isolé, *rempli d'anhydride carbonique*, par la manoeuvre appropriée des deux robinets (*11* et *17*, Fig. 1) entre lesquels il est inséré.

* Dédié à l'occasion du 100me anniversaire de la naissance de *Friedrich Emich*.

2. Remplissage du tube mobile

Le remplissage de *Schöniger* comporte une partie fixe d'oxyde de cuivre en fils, longue de 80 mm, suivie d'une partie mobile classique d'oxyde de cuivre en grains contenant le prélèvement analytique. Nous avons observé qu'après une cinquantaine de déterminations effectuées dans un tel tube mobile il se produit un dégagement gazeux lors d'un essai à blanc. Pour faire disparaître cette cause d'erreur, il suffit alors de chauffer sur toute sa longueur le remplissage fixe, dans le tube, pendant

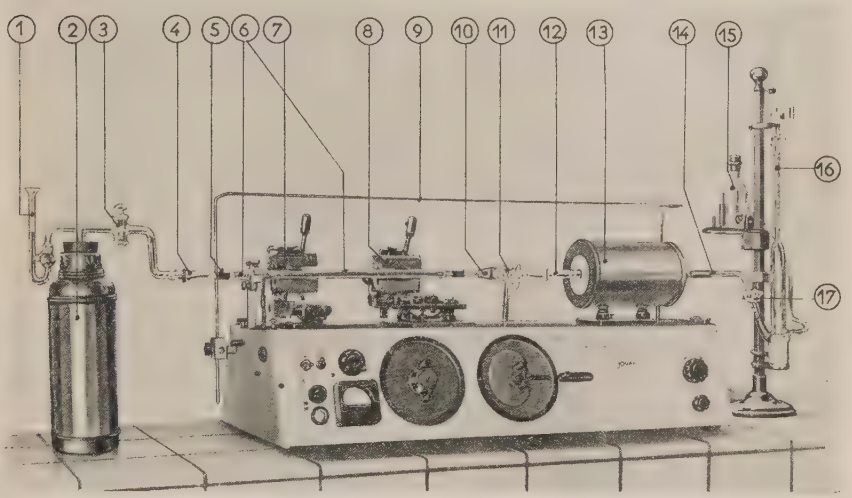


Fig. 1. Appareil* pour le microdosage de l'azote par la méthode de *Shelberg* et *Schöniger* modifiée par *Lévy* et *Cousin*. *1—3* Générateur d'anhydride carbonique avec soupape manométrique (*1*), bouteille isolante à neige carbonique (*2*), robinet (*3*) et raccord rodé mâle (RIN 0) (verre Pyrex). *4* Pièce de jonction en verre Pyrex à rodage femelle (RIN 0) et tube capillaire (diamètre extérieur: 4,5 mm; diamètre intérieur: 1 mm). *5* Bouchon de caoutchouc à parois lisses et trou pour passage du tube capillaire de la pièce (*4*) (diamètres extérieurs: 7—11 mm; diamètre intérieur: 3 mm; longueur 20 mm) *6* Tube à combustion mobile (silice soufflée). *7* Four d'arrêt fixe ouvrant et escamotable (en position ouverte et escamotée). *8* Four mobile ouvrant et escamotable (en position ouverte et escamotée). *9* Support d'écran du four mobile. *10* Pièce de jonction en verre Pyrex à tube capillaire (diamètre extérieur: 3,5 mm; diamètre intérieur: 0,6 mm) et rodage femelle (RIN 00). *11* Pièce de jonction en verre Pyrex avec rodage mâle (RIN 00) et robinet à 3 voies et rodage femelle (RIN 1). *12* Tube à combustion fixe en silice étirée à rodage mâle (RIN 1) et capillaire. *13* Four à combustion. *14* Pièce de jonction coudée en verre Pyrex à robinet. *15* Flacon de niveau du microazotomètre à hauteur réglable. *16* Microazotomètre classique. *17* Robinet intermédiaire

environ 15 minutes, sous courant d'anhydride carbonique, à l'aide du four mobile de l'appareil. Si pendant cette opération le tube est normalement branché sur l'appareil on recueille dans l'azotomètre un volume de gaz mesurable (après purge préalable par l'anhydride carbonique jusqu'à obtention de microbulles). Tout se passe comme s'il se produisait

* Appareil de *Lévy* et *Mathieu*[3]: Jouan Constructeur, Paris.

une rétention partielle de l'azote dans la partie fixe du remplissage du tube mobile jusqu'à une certaine quantité limite au voisinage de laquelle une fraction plus ou moins grande peut en être récupérée au cours des déterminations ultérieures en les faussant. *Cet inconvénient disparaît complètement dans notre technique qui comporte l'élimination de la partie fixe du remplissage mobile.* Le tube mobile a sensiblement les mêmes dimensions que celui de *Schöniger*; le fond en est garni de façon permanente d'un tampon de laine de silice de 10 mm d'épaisseur. *Son remplissage est entièrement mobile* et constitué par de l'oxyde de cuivre ayant une granulation unique (tamis 40—50)*. Le remplissage est effectué avant chaque détermination d'après le mode opératoire classique. A cette fin, par l'intermédiaire de l'entonnoir cylindrique, on introduit d'abord dans

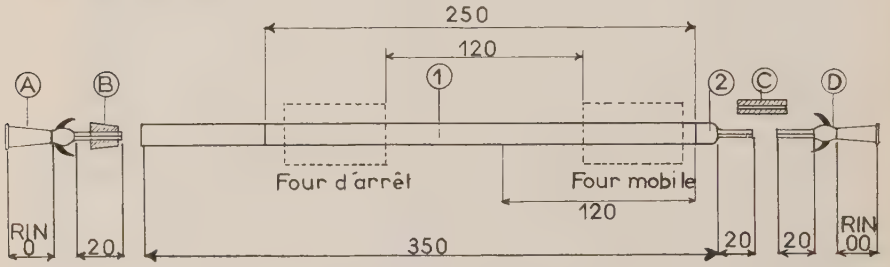


Fig. 2. Tube a combustion mobile (cotes en mm). *1* Remplissage mobile couche: d'oxyde de cuivre en grains. *2* Couche de laine de silice: longueur 10 mm

le tube une colonne d'oxyde de cuivre de 120 mm de hauteur, au dessus du tampon de laine de silice, puis la substance préalablement mélangée à de l'oxyde de cuivre dans un tube mélangeur suivie de l'oxyde de cuivre utilisé pour le rinçage de ce dernier[4]; on complète enfin le remplissage avec de l'oxyde de cuivre de façon que la longueur totale de la colonne atteigne 250 mm. Le tube mobile est alors prêt à être branché au reste de l'appareil (*6*, Fig. 1).

Après chaque combustion la totalité de la garniture d'oxyde de cuivre est vidée dans une capsule de nickel et calcinée au rouge sombre d'après la technique habituelle; dès qu'elle est refroidie elle est prête à être utilisée pour un nouveau remplissage. A l'instar de *Schöniger* nous utilisons deux tubes mobiles pour éviter toute perte de temps.

3. Connections du tube mobile

Les raccordements du tube mobile au reste de l'appareil sont facilités par leur conception spéciale. Le tube mobile est prolongé *de façon permanente* par une pièce de raccord (*D*, Fig. 2) pourvue d'un rodage femelle

* Tamis 40: 15 mailles par cm linéaire; tamis 50: 27 mailles par cm linéaire.

et d'un tube capillaire, par l'intermédiaire d'un joint de caoutchouc (*C*, Fig. 2) légèrement vaseliné, de la qualité employée pour les tubes absorbeurs du dosage carbone-hydrogène; à son autre extrémité le tube est soigneusement obturé par un bouchon de caoutchouc (*B*, Fig. 2) à un trou, à parois lisses, traversé de façon également permanente par une seconde pièce de raccord pourvue d'un tube capillaire et d'un rodage femelle (*A*, Fig. 2).

L'ensemble ainsi constitué peut être inséré aisément entre le tube abducteur du générateur d'anhydride carbonique et la branche amont

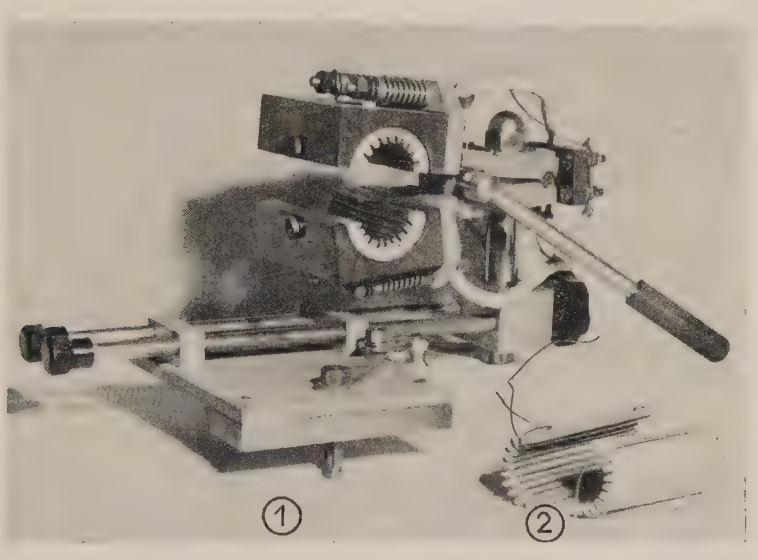


Fig. 3. Four ouvrant et escamotable

du robinet à *3* voies (Fig. 1) qui sont terminés respectivement par les rodages mâles correspondants aux rodages femelles des deux pièces de raccord. L'étanchéité des assemblages rodés est assurée par un vaselinage léger et l'emploi de ressorts de serrage. Ce montage est extrêmement aisé grâce aux rodages: il possède en outre l'avantage d'une grande souplesse et permet un excellent bouchage du tube mobile sans risque de casse.

4. Dispositifs de chauffage et combustion

Les brûleurs à gaz fixe et mobile de *Schöniger* sont remplacés par des fours électriques *ouvrants et escamotables*: le four d'arrêt et le four mobile (*7* et *8*, Fig. 1). Ils sont d'un modèle identique* (Fig. 3, *1*) qui

* Jouan Constructeur, Paris.

comporte deux mâchoires en bronze d'aluminium pourvues de logements hémicylindriques tapissés de carton d'amiante de 1 à 2 mm d'épaisseur et dans lesquels deux coquilles chauffantes sont fixées par des plaquettes d'acier inoxydable coulissantes bloquées par des têtes de vis.

Un dispositif mécanique permet d'écarter les deux mâchoires et de les refermer jusqu'à ce qu'elles viennent en contact; elles constituent alors un bloc parallélépipèdique de 60 mm de longueur, à section verticale carrée de 40 mm de côté et percé selon son grand axe d'un laboratoire chauffant de 18 mm de diamètre. Les coquilles chauffantes sont découpées suivant deux génératrices diamétralement opposées dans un tube de matériau réfractaire du type *mullite* de 22 mm de diamètre extérieur et de 18 mm de diamètre intérieur; elles ont une longueur de 58 mm et leurs sections terminales portent 9 encoches radiales régulièrement espacées, de 1 mm de largeur et de 2 mm de profondeur (Fig. 3, *2*). Chaque coquille porte sur sa surface intérieure 9 brins d'un même fil d'alliage de Kanthal de 0,8 mm de diamètre passant dans les encoches et repliés sur la surface extérieure comme le montre la figure. Les extrémités du fil chauffant de chaque coquille sont recouvertes de perles isolantes et réfractaires et traversent deux canaux percés dans la mâchoire correspondante. Après montage dans les mâchoires, les encoches sont cimentées latéralement à l'aide d'un ciment réfractaire alumineux. Le circuit de chauffage électrique de chaque four comprend, connectés en série: les deux coquilles chauffantes, un ampèremètre et un rhéostat de 10 ampères-150 watts pour une tension d'alimentation de 40 volts.

Les mâchoires fermées peuvent entourer le tube à combustion; après ouverture, un système mécanique coulissant permet de les escamoter vers l'arrière (Fig. 1 et 3).

Ces deux fours sont caractérisés par une inertie thermique relativement faible. Pendant une série de déterminations *ils restent cependant constamment sous tension*, sans régulation. Leur emploi, au lieu des brûleurs à gaz, apporte les avantages suivants:

a) Un chauffage *homogène* du remplissage mobile qui permet d'éviter d'avoir à *faire tourner le tube mobile autour de son axe pendant la combustion*, comme le fait *Schöniger* afin de palier la dissymétrie du chauffage au gaz.

b) Un réglage reproductible de la température des fours *à la valeur maximum* compatible avec l'absence d'attaque de la silice par l'oxyde de cuivre (environ 900° C).

Cette opération est effectuée empiriquement de la façon suivante: on introduit dans le four à régler un morceau de tube de silice rempli d'oxyde de cuivre simulant le tube mobile et on élève l'intensité de chauffage jusqu'à ce qui l'oxyde de cuivre attaque la silice; l'intensité atteinte est alors voisine de 9 à 10 ampères; on la réduit d'environ 0,5 ampères ce que détermine l'intensité de fonctionnement. Cette

détermination doit être effectuée pour le four mobile en *mouvement* et le four d'arrêt *immobile*; elle est contrôlée à l'aide d'un ampèremètre.

c) Une meilleure tenue de la silice à température élevée.

5. Tube et fours à combustion fixes

Ces parties de l'appareillage ne diffèrent pas en principe de celles qui ont été décrites par *Schöniger*. Toutefois, nous avons été conduits à adopter un four fixe plus court, dont la longueur est normalisée dans les Laboratoires du Service Central de Microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique.

Le four fixe (*13*, Fig. 1) comporte un tube laboratoire de *mullite* de 12 mm de diamètre intérieur, 1 mm d'épaisseur et 165 mm de longueur sur lequel le bobinage du fil chauffant est réalisé d'après *Zimmermann*[7].

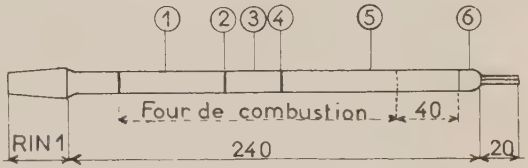


Fig. 4. Tube à combustion fixe (cotes en mm). *1* et *5* Couches d'oxyde de cuivre en fils; longueur des fils: environ 2 mm; longueurs des couches: l_1 = 60 mm; l_5 = 100 mm. *2* Tampon d'amiante en fibres. *3* Couche de cuivre réduit en fils; longueur des fils: environ 2 mm; longueur de la couche l_3 = 40 mm. *4* Tampon d'amiante en fibres. *6* Couche d'amiante en fibres: longueur de la couche l_6 = 4 à 5 mm

Ce four doit rayonner aussi peu que possible afin d'éviter notamment tout échauffement du micro-azotomètre qui reste constamment raccordé à l'appareil. A cette fin, le tube laboratoire est isolé thermiquement dans une carcasse coaxiale cylindrique de fer dont l'espace annulaire vide est rempli de bourre d'amiante. Le cylindre est nickelé extérieurement ou revêtu d'une peinture réfractaire (au silicone) de couleur claire; il est fermé à ses extrémités par des flasques en *amiantine** d'environ 3 mm d'épaisseur maintenues en position par des couvercles annulaires de fer nickelé ou peint, s'ajustant sur le cylindre.

Les dimensions et le remplissage du tube fixe sont modifiés de façon corrélative et représentés sur la Fig. 4.

Le tube fixe se termine à sa partie antérieure par un rodage mâle normalisé qui permet de le raccorder au robinet à *3* voies (*11*, Fig. 1) dont la branche aval est pourvue du raccord femelle correspondant. Cet assemblage rodé est fixé et rendu étanche à l'aide de lut de *Krönig*.

6. Mode opératoire

Le mode opératoire ne diffère de celui de *Schöniger* que par le remplissage du tube mobile, déjà décrit, et la supression du contre balayage du tube fixe. Il prend alors la forme suivante:

* Matériau en plaque constitué par un ciment réfractaire à base d'amiante.

Lorsque le tube mobile n'est pas connecté à l'appareil, le remplissage du tube fixe est isolé par fermeture du robinet (*17*, Fig. 1) de la pièce de jonction de l'azotomètre et la rotation appropriée du robinet à *3* voies (position ⊕). Lors du montage initial le remplissage du four fixe est évidemment purgé d'air par balayage à l'anhydride carbonique avant la mise en température du four correspondant.

Lorsque le tube mobile est connecté à l'appareil, il est d'abord balayé par l'anhydride carbonique pendant 4 minutes en laissant le robinet à *3* voies dans la même position (⊕). *Les fours (7 et 8, Fig. 1) étant constamment sous tension et escamotés en position arrière, le remplissage mobile qui contient la substance doit être alors protégé de leur rayonnement par un écran vertical d'amiantine suspendu à un support approprié* (*9*, Fig. 1).

L'azotomètre est rempli de lessive de potasse, le robinet à *3* voies est ouvert (position ⊖), les microbulles sont contrôlées et le robinet du générateur d'anhydride carbonique est fermé. L'éventuel résidu gazeux est chassé de l'azotomètre. L'écran de protection est enlevé et les fours de combustion (*7* et *8*, Fig. 1) sont placés en position de travail sur le tube à combustion (Fig. 2) puis fermés. Le four mobile se rapproche alors *automatiquement* du four d'arrêt jusqu'à contact, parcourant ainsi 12 cm en 6 minutes.

Le robinet du générateur d'anhydride carbonique est ouvert pour le balayage final de l'appareil.

Le four mobile est ouvert, repoussé vers l'arrière, refermé et replacé en position escamotée à son point de départ.

Le four d'arrêt est ouvert, repoussé vers l'arrière et refermé.

Après obtention des microbulles dans l'azotomètre, le robinet intermédiaire (*17*, Fig. 1) est fermé ainsi que le robinet à *3* voies (position ⊖) et le robinet du générateur de CO_2.

Le tube mobile est déconnecté de l'appareil et remplacé par le deuxième tube mobile chargé d'un nouveau prélèvement analytique préparé pendant la détermination précédente.

Le volume de l'azote dégagé dans l'azotomètre est lu après les quatre minutes de balayage préliminaire du nouveau tube mobile.

Les avantages énumérés dans le paragraphe 4 relatif à l'emploi des fours électriques, réduisent considérablement le nombre de substances réfractaires à la combustion de micro-Dumas. Il arrive cependant que certaines substances, heureusement exceptionnelles, laissent après combustion un résidu charbonneux retenant l'azote. Pour parfaire le dosage, le résidu est soumis «in situ» à une *seconde combustion* qui est effectuée *sous courant d'anhydride carbonique*. Pendant l'avance automatique du four mobile, les robinets du générateur d'anhydride carbonique et le robinet intermédiaire (*17*, Fig. 1) sont alors ouverts; l'anhydride carbonique se dégage donc directement dans l'azotomètre.

A la haute température du four mobile, le résidu charbonneux brûle dans l'anhydride carbonique d'après la réaction

$$CO_2 + C \rightarrow 2\,CO$$

(cf *Kirsten*[2]) ce qui donne lieu à un nouveau dégagement d'azote dans l'azotomètre. Ce processus peut être répété jusqu'à ce qu'une nouvelle combustion ne provoque plus de grossissement des microbulles: en général une seule combustion complémentaire sous gaz carbonique est suffisante.

Dans le cas de l'analyse de substances très riches en azote, telle que l'hexaméthylènetétramine, il convient de limiter le débit d'anhydride carbonique *pendant le balayage final de l'appareil.*

Rappelons que pour les substances à teneurs en azote normales (jusqu'à 25% par exemple), ce débit peut être aussi élevé que le permet le dégagement gazeux dans l'azotomètre sans formation d'un «verroux gazeux» dans la tige graduée par réunion de grosses bulles d'azote. Si les teneurs en azote sont supérieures à 25%, ce débit doit être réduit de façon à ce que le dégagement dans l'azotomètre soit voisin des *2 bulles en 3 secondes classique*[4]. Le réglage fin du débit se fait exclusivement par le robinet du générateur (*3*, Fig. 1) que l'on équipe à cette fin d'une carotte à pattes d'araignée et d'une clé à longue tige.

Résultats

La mise en oeuvre de la méthode décrite permet d'obtenir la précision de *Pregl* classique pour l'analyse de substances types telles que: la diphénylamine (8,28% *N*), l'acide nitroarsanilique (10,69% *N*), le cyanacétate d'éthyle (12,38% *N*), le *tryptophane* (13,72% *N*), le chlorure de S-benzylthiourium (13,82% *N*), la sulfanilamide (16,27% *N*), l'acide picrique (18,34% *N*), la métanitraniline (20,28% *N*), la nicotinamide (22,94% *N*), la dinitro-2,4 phénylhydrazone du formaldéhyde (23,52% *N*), l'hydrazo-2,2′ bis isobutyronitrile (33,71% *N*), la thiourée (36,80% *N*), et l'hexaméthylènetétramine (39,97% *N*).

La présence dans cette liste d'un composé tel que le tryptophane qui a la réputation d'être réfractaire à la combustion de micro-Dumas[1] montre l'extension de l'universalité de la méthode*.

Ce composé présente, en outre, l'avantage particulier de servir au contrôle empirique indirect de la température du four mobile qui, si elle est correcte, c'est-à-dire suffisante, permet d'obtenir un résultat de dosage de l'azote après une combustion normale unique.

* Le microdosage de l'azote sur le tryptophane par une méthode de micro-Dumas classique conduit à des résultats erronés d'environ 1% *N* par défaut.

La méthode a été, d'autre part, éprouvée pendant plus de 7 années de fonctionnement continu par des dizaines de milliers de déterminations effectuées tant dans nos propres laboratoires que dans de multiples laboratoires privés.

Résumé

Les auteurs ont apporté diverses améliorations à la technique de *Shelberg* et *Schöniger* de microdosage rapide de l'azote d'après le principe de *Dumas*. Elles ont permis d'éliminer plusieurs causes d'erreurs systématiques, d'augmenter l'universalité de la méthode et de faciliter les manipulations.

Zusammenfassung

Bei dem Verfahren von *Shelberg* bzw. *Schöniger* zur raschen Bestimmung des Stickstoffes nach dem Prinzip von *Dumas* wurden verschiedene Verbesserungen ausgearbeitet, womit mehrere Fehlerquellen ausgeschaltet, die Anwendbarkeit des Verfahrens erweitert und seine praktische Ausführung erleichtert wurden.

Summary

The authors have made some improvements in the *Shelberg* and *Schöniger* rapid micro method of determining nitrogen based on the *Dumas* procedure. Several sources of systematic errors have been eliminated, the range of the method has been widened, and the manipulations have been made easier.

Bibliographie

[1] *R. D. Hotchkiss* et *R. J. Dubos*, J. Biol. Chem. **141**, 155 (1941); cités par *L. M. White* et *G. E. Secor*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 457 (1946).
[2] *W. Kirsten*, Mikrochem. **39**, 245 (1952).
[3] *R. Lévy* et *P. Mathieu*, Bull. soc. chim. France, 737 (1952).
[4] *Pregl-Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse, 7ème édition. Wien: Springer-Verlag. 1958.
[5] *W. Schöniger*, Mikrochem. **39**, 229 (1952).
[6] *E. F. Shelberg*, Analyt. Chemistry **23**, 1492 (1951).
[7] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 149 (1943).

Laboratoire de Recherches micro-analytiques, 11, rue Pierre Curie, Paris, 5e

Étude physico-chimique de la structure de l'alun de chrome*

Par

Mlle **Mireille Harmelin** et **Clément Duval**

Avec 10 Figures

(Reçu le 2 mai 1960)

Pendant longtemps, les aluns ont été cités comme «beaux» exemples de sels doubles, auxquels on attribuait la formule générale $M_2(SO_4)_3 \cdot M'_2SO_4 \cdot 24\ H_2O$. Or, certaines propriétés, en particulier celles de l'alun de chrome, sont loin de s'accorder avec une telle formule. Dans le «Nouveau Traité de Chimie Minérale», les auteurs du chapitre «Complexes du Chrome»[1] proposent trois formules possibles:

$$[Cr(H_2O)_6]\begin{matrix}SO_4\\SO_4K\end{matrix} \cdot 6\ H_2O,$$

$$K_2[Cr_2(SO_4)_4(H_2O)_4] \cdot 20\ H_2O$$

et

$$K[Cr(SO_4)_2(H_2O)_2] \cdot 10\ H_2O$$

tout en faisant remarquer qu'aucune d'elles ne peut s'accorder avec la totalité des faits observés. *Weinland*[2] envisage une structure complexe conformément au schéma:

$$|Cr(H_4O_2)_6]\begin{matrix}SO_4\\SO_4K\end{matrix}.$$

A vrai dire, les travaux qui ont permis de proposer ces formules sont assez anciens. Les savants tels que *Werner* et *Recoura* n'avaient pas à leur disposition des moyens précieux comme la thermogravimétrie, la spectrométrie par rayons X, la spectrographie Raman et infrarouge, etc., pour pouvoir, comme dans le cas de ces derniers processus, établir une structure sans détruire l'édifice chimique. Depuis quelques années, on sait même faire des spectres d'absorption infrarouge instantanés sur une goutte de solution aqueuse[3].

---

* Dédié à l'occasion du 100me anniversaire de la naissance de *Friedrich Emich.*

Notre travail s'est limité à l'étude d'un alun, celui de chrome, qui doit être intermédiaire entre ceux d'aluminium ou de fer-III instables et ceux de rhodium ou d'iridium stables en solution aqueuse. Nous avons abordé cette étude par des procédés physico-chimiques modernes comme la conductibilité électrique, les expériences de migration d'ions, la chromatographie de partage, la thermogravimétrie, la spectrophotométrie dans le visible et dans l'infrarouge sur solide et en solution, etc.

Pas à pas, nous avons établi la formule de l'alun de chrome et nous la croyons conforme aux résultats expérimentaux fournis par ces diverses techniques. Nous pensons cependant que les résultats ne doivent pas être généralisés à tous les sels doubles de la famille. Dans chaque cas particulier, il faut remettre ces techniques en œuvre et il est à supposer que pour tous les aluns on n'obtiendra pas des résultats aussi nets. Voici en résumé les étapes suivies pour aboutir à la structure à laquelle nous nous tenons.

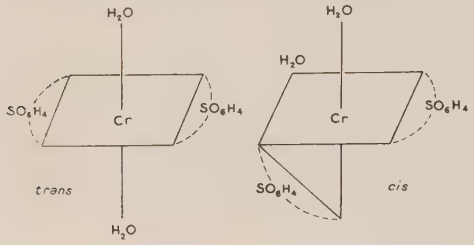


Fig. 1

Nous montrons d'abord que la formule de sel double:

$$K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24\ H_2O$$

n'est pas acceptable. En effet, le nombre d'ions en solution aqueuse, libérés spontanément est *deux* seulement à la limite. *L'alun de chrome est un électrolyte binaire dans l'eau.* Cette formule est également à rejeter du fait que les expériences de migration d'ions n'accusent pas seulement la présence du chrome vers la cathode mais aussi vers l'anode avec les ions sulfuriques, le potassium se dirigeant toujours intégralement vers la cathode. L'alun de chrome nous apparaît ainsi comme un chrome-III sulfate de potassium que l'on peut écrire provisoirement:

$$K[Cr(SO_4)_2] \cdot 12\ H_2O.$$

Nous avons alors cherché le mode de répartition des douze molécules d'eau. La thermogravimétrie met en évidence trois degrés de stabilité différents pour ces molécules d'eau:

Six d'entre elles sont à l'état d'eau de cristallisation*,

Quatre sont fixées aux radicaux SO_4 qui deviennent des dérivés de l'acide orthosulfurique H_6SO_6,

---

* En accord avec les travaux de *Mauret* et *Vicaire*[14]. Ces auteurs ont étudié la déshydratation des aluns de chrome-potassium et de chrome-ammonium avec une thermobalance du type Loriers; ils ont observé comme nous que par chauffage linéairement croissant la moitié des molécules d'eau partait au-dessous de 100°.

Deux font partie du complexe pour conserver l'hexacoordinence du chrome.

Dans les idées de *Werner*, on trouve alors pour l'ion complexe deux édifices différents, l'un *cis* ou dissymétrique qui devrait être justiciable du pouvoir rotatoire ce qui s'accorde mal, évidemment, avec la nature cubique de l'alun, l'autre *trans* et symétrique comme on le voit sur la Fig. 1.

Toutes ces expériences ont été suivies par spectrographie infrarouge, comme nous l'expliquerons dans les pages suivantes.

Description des techniques employées

I. Préparation de l'alun de chrome et de potassium

Nous avons obtenu des octaèdres réguliers et des formes dérivées de l'octaèdre en laissant cristalliser simultanément les solutions de sulfate de potassium et du corps appelé «sulfate de chrome-III». Le mélange de ces deux sulfates a été réalisé molécule à molécule. Les octaèdres étaient tous violets, brillants, à facettes bien formées. Nous avons remarqué que la solution surnageante devenait progressivement verte. L'alun de chrome-ammonium a aussi été préparé suivant cette méthode.

Afin de vérifier la pureté de l'alun, le chrome a été dosé par la méthode volumétrique bien connue: oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent par une solution de persulfate d'ammonium à 30% et dosage en retour du bichromate formé par une solution de sel de Mohr titrée, avec le diphénylamine-sulfonate de sodium comme indicateur de virage.

Calculé: 52,01 mg, Trouvé: $52{,}0 \pm 0{,}1$ mg.

II. Détermination du nombre d'ions

La conductibilité moléculaire est donnée par la formule:

$$\Lambda = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{s} \cdot n.$$

Pour la mesure de la résistance R du liquide électrolytique, nous avons employé la méthode du pont de *Kohlrausch*[4]. La constante des électrodes a été déterminée à l'aide d'une solution de chlorure de potassium $N/10$.

III. Expériences de migration d'ions

Suivant la technique de *C. Duval*, nous avons pris un tube en U[5] dont les branches surmontant les robinets ont été remplies d'une solution saturée de chlorure de potassium. Les concentrations des solutions aqueuses d'alun de chrome ont varié depuis 1 mole/2,5 l jusqu'à 1 mole dans

128 l. La tension aux bornes était 200 volts (courant redressé et filtré) et l'intensité montait jusqu'à 3,8 mA en régime normal. La durée de passage du courant variait d'une heure à trois heures. Chaque expérience de migration a été faite deux fois après avoir interverti les pôles, ceci afin de tenir compte d'une dissymétrie possible du tube à robinets.

On a caractérisé le chrome avec la diphénylcarbazide, les ions SO_4^{2-} à l'aide du chlorure de baryum et le potassium avec la dipicrylamine.

IV. Expériences de thermogravimétrie

Nous avons utilisé la thermobalance de *Chevenard*[8], modèle modifié avec enregistrement à plume[6], avec des vitesses de chauffe de 100 et 150°/heure. Le poids de l'essai soumis à la pyrolyse était de l'ordre de 300 mg.

L'examen des courbes de thermolyse nous a permis de contrôler de manière indirecte la pureté de l'alun initial d'après le poids du résidu.

V. Spectrophotométrie dans l'infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été réalisés sur l'appareil Perkin-Elmer n° 12-C, à simple faisceau, équipé avec un prisme de chlorure de sodium ou de fluorure de lithium suivant la région explorée. La méthode des poudres a été appliquée en humectant le produit avec de la vaseline ou de l'hexachlorobutadiène. Nous nous sommes servis de lamelles de bromo-iodure de thallium pour réaliser les spectres de l'alun en solution aqueuse, suivant la technique de *C. Duval*[7].

VI. Deutération de l'alun de chrome-potassium

Afin de confirmer l'attribution des bandes de l'eau et des groupes oxhydriles dans l'interprétation des spectres d'absorption infrarouge, l'eau légère de l'alun a été remplacée par l'oxyde de deutérium. Cette opération a été réalisée avec un rendement de 75% en faisant recristalliser dans l'eau lourde à 97% l'alun déshydraté par chauffage jusqu'à 350°. Les cristaux violets ainsi obtenus ont subi deux recristallisations successives. Ces expériences ont été effectuées dans un caisson dont l'atmosphère avait été préalablement débarrassée de l'eau légère qui pouvait s'y trouver, par emploi d'anhydride phosphorique comme desséchant.

VII. Spectrophotométrie dans le visible

A l'aide du spectrophotomètre Jean et Constant et par emploi de cuves de deux millimètres et d'un centimètre d'épaisseur, nous avons mesuré la densité optique à 16° des solutions aqueuses d'alun; les concentrations ont varié depuis 1 mole/2,5 l jusqu'à 1 mole/256 l.

VIII. Chromatographie de partage

Nous avons fait quelques expériences sur papier d'Arches, par voie ascendante avec le mélange isopropanol 75 ml, eau 25 ml, à 14°. Les taches dues aux ions SO_4^{2-} ont été révélées avec une solution alcoolique de benzidine puis avec une solution aqueuse de permanganate de potassium de façon à détacher des taches bleues sur fond chamois.

Détermination du nombre et de la nature des ions constituant d'alun de chrome

Les résultats expérimentaux mentionnés dans ce chapitre sont d'une grande importance puisqu'ils fournissent les arguments nécessaires pour écarter la formule de sel double et les bases solides pour envisager une nouvelle structure.

Cette étude nous a permis de juger de la stabilité de l'alun de chrome en solution aqueuse.

Tableau 1

V_{mol}	Résistance mesurée	t° C	Λ	Nombre d'ions
2,5	10,0 ± 0,5	20	88 ± 7	2
4	12,5 ± 0,5	19,5	112 ± 8	
8	20,0 ± 0,5	19,5	140 ± 7	
16	36,0 ± 0,5	18	155 ± 6	
32	60,5 ± 0,5	19,5	185 ± 7	
64	103,5 ± 0,5	20	218 ± 10	
128	181,0 ± 1,0	20	247 ± 9	3
256	306,0 ± 1,0	20,2	292 ± 10	
512	542,0 ± 1,0	20,4	338 ± 5	
1024	890,0 ± 1,0	20,5	400 ± 10	4

L'étude de ce tableau conduit aux conclusions suivantes:

1° En solution très concentrée, c'est-à-dire très voisine de la saturation, l'alun de chrome est un électrolyte binaire dans l'eau. Ce fait nous permet de rejeter sans hésitation la formule $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24\ H_2O$.

2° Pour une mole dans 1024 l, dilution généralement considérée comme infinie, nos mesures de conductibilité indiquent la présence de quatre ions. On peut alors se demander quel est le sens de ce résultat et quels sont les ions en solution. Il nous est difficile de déterminer l'état ionique à cette concentration puisque la structure du sulfate de chrome nous est encore inconnue. Nous nous trouvons probablement en présence d'ions potassium, chrome (hydratés ou hydroxylés), sulfuriques, simples ou complexes. Nous ne pouvons pas non plus affirmer que la dissociation électrolytique soit complète. En raison de sa robustesse, l'édifice de l'alun n'est certainement pas entièrement détruit.

Remarquons aussi que la règle d'*Ostwald* ne s'applique pas. Si nous prenons 1 pour valence du cation (le potassium), nous trouvons 21,5 pour valence de l'anion. C'est une preuve qu'il y a hydrolyse profonde.

Nous pensons que notre mode opératoire est correct. Nous avons vérifié avec les électrolytes classiques: chlorure de sodium, sulfate de potassium, une correspondance satisfaisante entre nos valeurs expérimentales et celles proposées dans les tables.

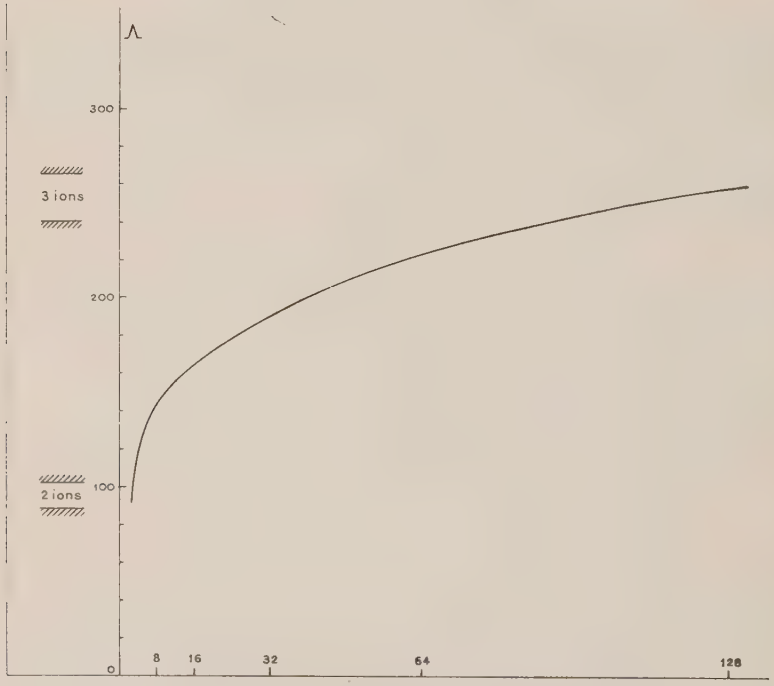


Fig. 2. Courbe représentant la variation de la conductibilité moléculaire en fonction de la dilution

La Fig. 2 montre l'augmentation progressive du nombre d'ions avec la dilution. Dès que la concentration diminue, l'alun se trouve vraisemblablement hydrolysé et dissocié, phénomènes se traduisant par des nombres d'ions compris entre 2 et 4.

Tenant compte de ces résultats, les expériences de migration d'ions ont été effectuées dans le but de déterminer la composition des deux ions qui constituent l'alun de chrome sous sa forme non altérée. Elles ont conduit aux résultats suivants:

Tableau 2

Concentrations	Réactifs	Branche anodique	Branche cathodique
1 mole/2,5 l	Diphénylcarbazide	Essai positif	Traces
	Chlorure de baryum	Essai positif	Traces
	Dipicrylamine	Essai négatif	Essai positif
1 mole/128 l	Diphénylcarbazide	Essai négatif	Essai positif
	Chlorure de baryum	Essai positif	Essai négatif
	Dipicrylamine	Essai négatif	Essai positif

L'examen de ce tableau confirme la structure complexe de l'alun de chrome. L'anion contient du chrome et du soufre; le cation est constitué intégralement par le potassium, ce qui nous permet d'écrire une formule provisoire mais déjà plus exacte que celle de sel double:

$$K[Cr(SO_4)_2] \cdot 12\ H_2O$$

dans laquelle nous ne présumons rien sur le rôle de l'eau; ce sera l'objet des paragraphes suivants, relatifs aux études thermogravimétriques et par absorption infrarouge.

Expériences de thermogravimétrie

De nombreux chercheurs se sont attachés avant nous à l'étude de la déshydratation de l'alun de chrome, soit en présence d'un corps avide d'eau, soit par chauffage dans une étuve. En 1929, *Krauss*[9] a mis en évidence le rôle différent des douze molécules d'eau dans l'édifice. Une courbe de thermolyse tracée points par points par cet auteur a conduit à des résultats analogues à ceux que nous avons obtenus en soumettant l'alun de chrome et de potassium à un échauffement continu. Bien entendu, les températures aux extrémités des paliers diffèrent puisque les modes de chauffage ne sont pas les mêmes.

La courbe 1 (Fig. 3) a été obtenue en chauffant à la vitesse de 150° par heure, 300 mg d'alun de chrome et de potassium pulvérisé; elle met en évidence les départs successifs de six, quatre et deux molécules d'eau. Entre 20 et 90° C, la diminution de poids correspond à six molécules d'eau. Le composé alors obtenu est stable de 90 à 120° comme le montre l'existence d'un palier. Nous appelerons «alun anhydre» le corps violet formé suivant ce palier. A notre avis, ces six molécules d'eau expulsées au-dessous de 100° C se trouvent dans le complexe à l'état d'eau de cristallisation; elles sont peut-être aussi complexées dans le cation, comme le pensent certains auteurs[16–19]. Nous assistons ensuite, entre 120 et 200° au départ de quatre molécules d'eau, suivi entre 200 et 450° C de celui très lent des deux dernières. Les deux composés obtenus sont des poudres vertes.

En tenant compte des trois degrés de stabilité différents des douze molécules d'eau, représentons momentanément l'alun de chrome par la formule:

$$K[Cr(SO_4)_2(H_2O)_4(H_2O)_2] \cdot 6\ H_2O.$$

Il nous faut assigner aux molécules d'eau contenues dans l'anion complexe un rôle compatible avec l'hexacoordinence du chrome et avec les propriétés observées. Rappelons que le diagramme d'équilibre anhydride sulfurique-eau, montre l'existence de cinq combinaisons, d'après *Pickering*[10]:

$$2\ SO_3 \cdot H_2O,\ SO_3 \cdot H_2O,\ SO_3 \cdot 2\ H_2O,\ SO_3 \cdot 3\ H_2O \text{ et } SO_3 \cdot 5\ H_2O$$

dont nous intéressent ici pour ce travail, la deuxième — acide métasulfurique ou acide sulfurique ordinaire — et la quatrième — acide

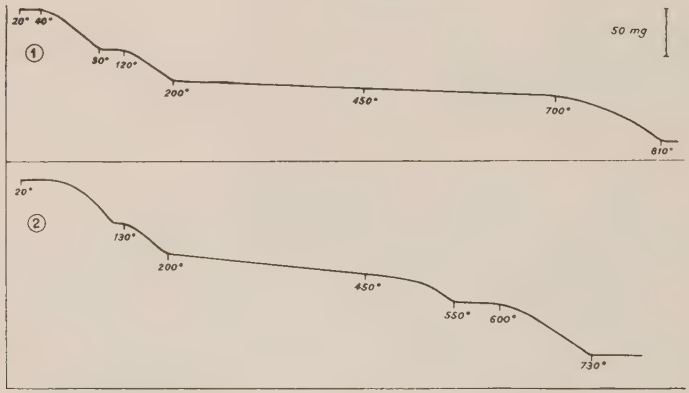


Fig. 3. Courbes de thermolyse (vitesse de chauffage 150°/heure). *1* Alun de chrome-potassium. *2* Alun de chrome-ammonium

orthosulfurique H_6SO_6. Tous ces acides ont été isolés et leurs constantes physiques sont bien connues. Les sulfates minéraux, au nombre de 300 environ, peuvent se rattacher aisément à ces types d'acides. Bien entendu, un métasulfate du type M_2SO_4, un mésosulfate $M_2SO_5H_2$, un orthosulfate $M_2SO_6H_4$ possèdent pour un même cation M, des stabilités et des spectres d'absorption infrarouges différents (à l'état solide et en solution). Ces considérations nous permettent d'envisager pour l'alun anhydre la formule suivante:

$$K[Cr(SO_6H_4)_2(H_2O)_2].$$

Suivant les idées de *Werner*, deux édifices sont possibles comme le montre la Fig. 1, l'un trans et symétrique, l'autre cis dissymétrique.

La question se pose alors de savoir à quelle forme appartient l'alun de chrome. Sa nature cubique est une première raison en faveur de l'édifice symétrique.

Nous allons voir aussi que le composé correspondant au stade ultime de la déshydratation ne peut dériver que de la structure trans, par analogie avec les réactions qui se passent chez les complexes du platine. Envisageons en effet le corps obtenu à 200° C après le départ de quatre molécules d'eau de l'anion complexe. En conservant le schéma octaédrique, ce phénomène peut s'interpréter par la transformation de l'ortho-sulfate en métasulfate (Fig. 4).

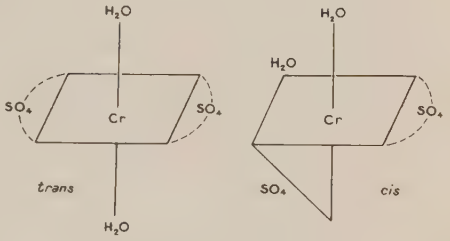


Fig. 4

Nous voyons maintenant que seule la structure trans permet d'aboutir à la configuration plane et carrée de l'anion complexe de l'alun complètement déshydraté (Fig. 5).

Le spectre d'absorption infrarouge du corps obtenu à 450° C confirme bien cette structure complexe avec dissimulation des radicaux SO_4. Bien que les méthodes usuelles de préparation de l'alun conduisent à l'édifice trans, nous n'excluons pas cependant la possibilité d'obtenir l'espèce cis racémique. D'ailleurs différents auteurs ont signalé deux formes d'alun. Il faut bien voir dès maintenant qu'il sera difficile de dédoubler de tels racémiques du fait que l'alun de chrome est un complexe imparfait et que dans la solution nécessairement diluée qu'il faudrait utiliser avec un alcaloïde actif, on risquerait de se trouver en présence de produits d'hydrolyse, mais l'expérience pourrait être tentée avec l'alun de rhodium par exemple.

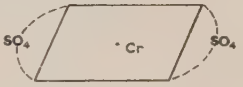


Fig. 5

Poursuivons maintenant l'étude de la courbe 1 (Fig. 3). A partir de 650° C se produit la dissociation du sulfate de chrome en anhydride sulfurique et en oxyde de chrome trivalent. La décomposition est terminée à 810° C. Le résidu (98 mg) se compose de sulfate de potassium et de cet oxyde. Quand on chauffe le sulfate de chrome pur, le départ de l'anhydride sulfurique commence dès 550° C pour se terminer à 740° C. Ces différences de stabilité thermique entre le sulfate de chrome et l'alun de chrome-potassium peuvent s'interpréter comme une preuve supplémentaire en faveur de l'existence de la structure complexe $K[Cr(SO_4)_2]$.

L'alun de chrome-ammonium, chauffé dans les mêmes conditions, donne une courbe identique (courbe 2, Fig. 3), mise à part la dissociation du sulfate d'ammonium (et aussi sa sublimation) entre 450 et 560° C.

L'édifice complexe $K[Cr(SO_4)_2]$ n'ayant plus de correspondance dans le cas de l'alun chrome-ammonium, le départ de l'anhydride sulfurique s'effectue dans des limites de température analogues à celles du sulfate de chrome pur. L'oxyde de chrome-III constitue intégralement le résidu de chauffage de l'alun chrome-ammonium.

Interprétation des spectres d'absorption infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge réalisés sur l'alun de chrome et sur ses produits successifs de déshydratation justifient les structures proposées ci-dessus.

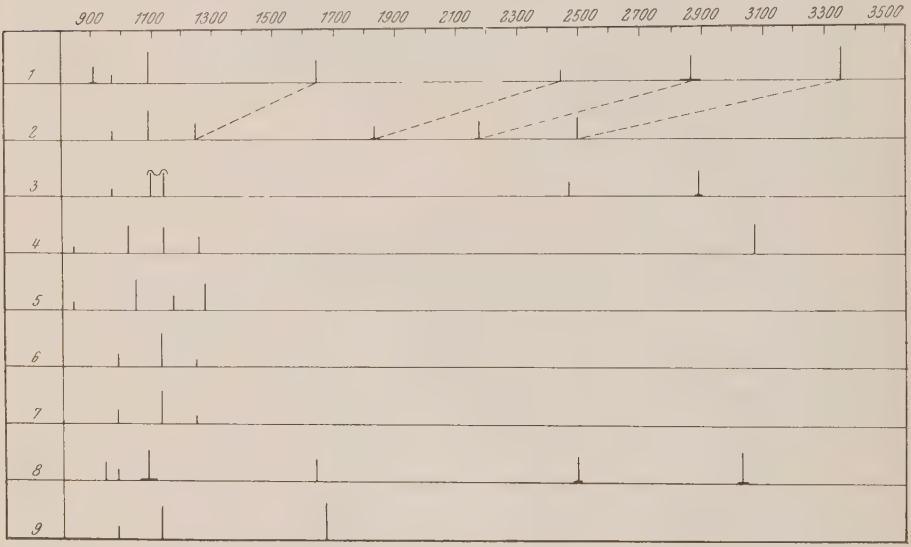


Fig. 6. Représentation schématique des spectres d'absorption infrarouge avec: *1* Alun de chrome-potassium en poudre. *2* Alun chrome-potassium deutéré. *3* Id., chauffé à 100° C. *4* Id., chauffé à 200° C. *5* Id., chauffé à 450° C. *6* Sulfate de potassium. *7* Alun de chrome-potassium chauffé à 900° C. *8* Sulfate de chrome-III. *9* Solution saturée d'alun de chrome-potassium

Dans la région 3 μ, le spectre dû à l'alun $K[Cr(SO_6H_4)_2(H_2O)_2] \cdot 6\,H_2O$ présente trois bandes (Fig. 6):

— la première, forte et étroite à 3350 cm^{-1},

— la seconde, vers 2860 cm^{-1}, large et difficile à pointer,

— la troisième, moyenne à 2432 cm^{-1}.

La bande 3350 cm^{-1} disparaît après chauffage jusqu'à 100° C. Par deutération elle se déplace jusqu'à 2500 cm^{-1}, ce qui donne un rapport de deutération égal à 1,34. On peut donc attribuer sa présence aux six molécules d'eau à l'état de cristallisation. Ce domaine de vibration est proche de la région d'absorption normale de l'eau; ce fait correspond

aux forces de liaison moins élevées de l'eau de cristallisation par rapport à l'eau de constitution.

Les deux bandes 2432 et 2860 cm^{-1} doivent rendre compte des vibrations de valence en phase et en opposition de phase des groupements OH associés du squelette SO_6H_4. Il est possible que la très large bande pointée vers 2860 cm^{-1} masque l'absorption des deux molécules d'eau placées en position trans. En effet, leur présence ne se manifeste qu'après le changement de structure consécutif à la transformation de l'orthosulfate $SO_6H_4^{2-}$ en métasulfate SO_4^{2-}. Une bande nouvelle apparaît alors vers 3060 cm^{-1}, pour le corps $K[Cr(SO_4)_2(H_2O)_2]$.

La bande de 2860 cm^{-1} se déplace à 2170 cm^{-1} par la deutération, et celle de 2432 cm^{-1} à 1840 cm^{-1}. Dans les deux cas le rapport des fréquences prend les valeurs:

$$\frac{OH}{OD} = \frac{2860}{2170} = 1{,}32 \quad \text{et} \quad \frac{OH}{OD} = \frac{2432}{1840} = 1{,}32$$

qui sont plus faibles que la valeur théorique 1,37. Il est possible que la présence de liaisons par pont d'hydrogène soit la cause de cet écart[20].

Avant d'interpréter la partie du spectre due à l'anion complexe et à l'ensemble de la molécule, nous ferons un bref rappel des modes de vibration du groupe SO_4.

Considérons d'abord le *cas des sulfates simples anhydres.* Le groupement SO_4 possédant une structure tétraédrique régulière, donne lieu à quatre modes de vibration dont deux seulement sont actifs en infrarouge. Le tableau suivant donne l'emplacement moyen des bandes[11,12]:

Tableau 3

Type de vibration	Fréquences en cm^{-1}	
	Raman	Infrarouge
ν_2, vibration de déformation doublement dégénérée ...	450	
ν_4, vibration de déformation triplement dégénérée	613	613
ν_1, vibration de pulsation	980	
ν_3, vibration de valence triplement dégénérée	1104	1104

Les vibrations fondamentales peuvent donner naissance soit à des harmoniques, soit à des combinaisons, mais tous les harmoniques et toutes les combinaisons ne correspondent pas nécessairement à des bandes d'absorption infrarouge (ou à des raies Raman). C'est ainsi que *C. Duval* et *J. Lecomte*[12] ont calculé dans le cas des sulfates, un ordre de grandeur des positions spectrales prévisibles et notamment, pour ce qui nous concerne:

$$2\,\nu_4 \quad 1226 \text{ cm}^{-1},$$
$$\nu_2 + \nu_4 \quad 1060 \text{ cm}^{-1}.$$

Ayant constaté dans le *cas des sulfates hydratés* une modification simultanée du nombre et de la position des maxima d'absorption, ces auteurs ont été amenés à envisager une influence des molécules d'eau sur la symétrie de l'ion SO_4^{2-}. Une liaison directe pourrait exister entre celui-ci et un nombre plus ou moins grand de molécules d'eau. La symétrie du groupe devenant ainsi plus faible, d'une part, la vibration ν_3 peut donner naissance à deux ou trois vibrations distinctes, d'autre part, la vibration ν_1 peut devenir active en absorption infrarouge.

Les résultats obtenus avec l'alun de chrome concordent avec ces données générales.

En effet, les bandes du sulfate de potassium, provenant de la levée de dégénérescence et situées à 1112 et 983 cm^{-1} se retrouvent à 1093 et 980 cm^{-1} dans le cas de l'alun de chrome. Le déplacement vers les basses fréquences indique que le groupe SO_4 n'est pas libre dans ce dernier corps. L'hypothèse que le groupement SO_6H_4 existerait dans l'anion complexe et provoquerait le déplacement des bandes des sulfates vers les fréquences inférieures à 1100 cm^{-1} est en accord avec d'autres travaux effectués sur les sulfates, au laboratoire de recherches micro-analytiques. Il a été constaté que les fréquences des métasulfates se produisent aux environs de 1115 cm^{-1} et que le domaine de vibration des orthosulfates se situe généralement au-dessous de 1100 cm^{-1}. Or, la comparaison des spectres *1* et *4* (Fig. 6) montre que le passage de l'ortho au métasulfate s'accompagne d'un retour à des fréquences supérieures à 1100 cm^{-1}.

Une bande moyenne située à 900 cm^{-1} chez l'alun chrome-potassium se retrouve à 940 cm^{-1} chez le sulfate de chrome hydraté de formule brute $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 17\ H_2O$. Cette bande de 900 cm^{-1} disparaît après le départ de l'eau de cristallisation et par deutération (dans ce dernier cas, il est possible qu'elle se déplace vers la région 600—700 cm^{-1} que nous n'avons pas encore étudiée). Dans le cas du sulfate de chrome, la bande de 940 cm^{-1} disparaît après le départ de $(2 + 12) = 14$ molécules d'eau obtenu en chauffant jusqu'à 200° C et en laissant en thermostat à cette température. L'origine de cette bande est peut-être due à l'eau. *J. Fusita*, *K. Nakamoto* et *M. Kobayashi*[21] l'ont déjà observée dans les complexes aquo de cuivre, nickel et chrome.

Les bandes 1230 et 1246 cm^{-1} des spectres *4* et *5* (Fig. 6) peuvent correspondre à la combinaison $2\nu_4$.

L'alun anhydre et les produits de déshydratation obtenus à 200 et 450° C présentent une bande située à 1062, 1013 et 1044 cm^{-1} chez chacun de ces corps. Nous pensons qu'il s'agit de la vibration de pulsation ν_1 habituellement inactive en absorption infrarouge et qui est due, comme dans les cas semblables, à une vibration d'ensemble du réseau.

Nous avons proposé pour le produit de déshydratation obtenu à 450° C une structure complexe correspondant à un chrome-III disulfate

de potassium et dérivant naturellement de l'édifice octaédrique initial. Par ailleurs, la structure trans symétrique s'accorde bien avec le nombre relativement peu élevé des bandes des différents spectres.

Comme on pouvait le prévoir, le spectre du résidu obtenu à 800° C et composé du mélange sulfate de potassium-oxyde de chrome-III, présente toutes les bandes du sulfate de potassium; celles de l'oxyde de chrome se produisent au-dessous de 650 cm^{-1} d'après *C. Wadier* et *C. Duval*[15] et sortent, par conséquent, du domaine de fréquences étudié ici.

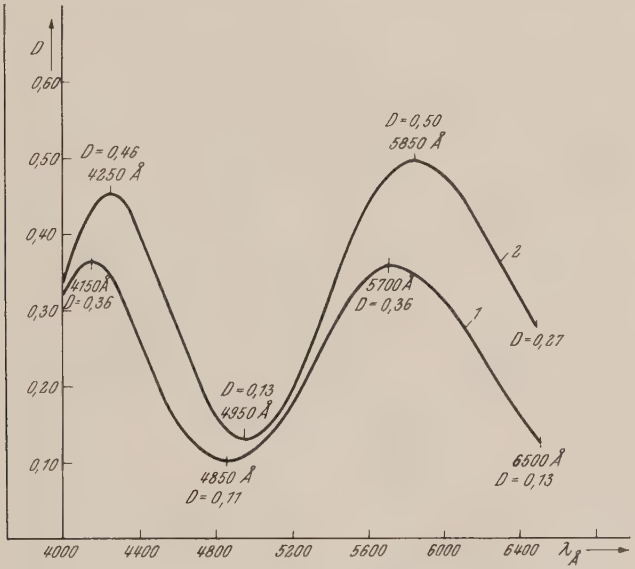


Fig. 7. Densité optique de l'alun chrome-potassium en fonction de la longueur d'onde. Epaisseur de la cuve: 1 cm. Concentration des solutions: 1 mole/40 l. Courbe *1*: solution fraîchement réalisée. Courbe 2: la même solution chauffée jusqu'à 80° C puis refroidie

Encore que l'interprétation exacte de chacune des bandes obtenues dans la région 6—15 μ soit difficile, l'examen de la Fig. 6 permet d'assigner un type de spectre à chaque structure:

a) les spectres *1* et *3* sont caractéristiques du groupement orthosulfate $SO_6H_4^{2-}$;

b) les spectres *4* et *5* correspondent à l'existence de deux groupes métasulfate SO_4^{2-} par molécule;

c) les spectres *6* et *7* présentent un nombre plus faible de bandes en rapport avec l'existence d'un seul groupe métasulfate SO_4^{2} et une symétrie plus élevée de la molécule.

L'étude par spectrographie infrarouge permet ainsi de suivre rigoureusement chaque changement de structure consécutif au chauffage de l'alun.

Spectrophotométrie dans le visible et expériences de chromatographie

Nous avons entrepris les mesures de densité optique dans l'espoir d'obtenir des renseignements intéressants sur le comportement de la solution aqueuse d'alun de chrome-potassium à des concentrations variables.

Guidés par les expériences de migration d'ions qui montrent que l'alun de chrome, complexe imparfait, n'est encore que très peu dissocié à la concentration d'une mole dans 2,5 l, nous avons recherché l'existence

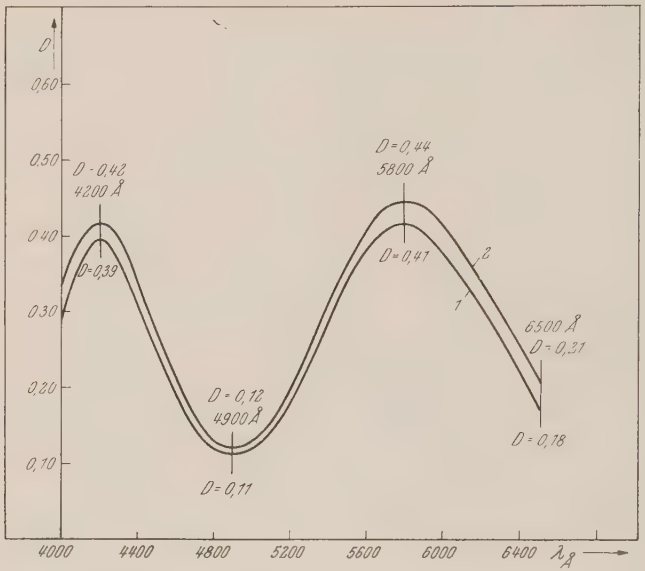


Fig. 8. Densité optique des solutions d'alun chrome-potassium précédentes (Fig. 7) après un vieillissement de deux mois. Epaisseur de la cuve: 1 cm. Concentration des solutions: 1 mole/40 l

d'une discontinuité dans la courbe d'absorption de l'alun de chrome, pour des concentrations moins élevées.

Le changement de coloration apparent de la solution en fonction du temps et de la concentration nous semblait aussi une raison valable pour aborder cette étude avec fruit. En effet, la solution d'alun saturée et fraîchement préparée présente une coloration assez mal définie, violette et verte à la fois. Au bout de trois semaines, on constate que la teinte verte s'accentue aux dépens de la coloration violette. La spectrophotométrie dans le visible paraissait être un moyen d'étude approprié pour tenter d'expliquer ces phénomènes.

La courbe 1 (Fig. 7) montre l'absorption d'une solution d'alun chrome-potassium, fraîchement réalisée et violette, qui se caractérise par la

présence de deux pics respectivement situés à 4150 Å et 5700 Å (épaisseur de la cuve: 1 cm, concentration de la solution: 1 mole/40 l).

Si l'on mesure l'absorption de la même solution après l'avoir chauffée jusqu'à 80° C et laissée refroidir (elle est alors d'une belle couleur vert-émeraude) les deux pics se déplacent jusqu'à 4250 Å et 5850 Å, et simultanément la densité optique de la solution augmente, bien que la concentration en chrome n'ait pratiquement pas varié (courbe 2, Fig. 7).

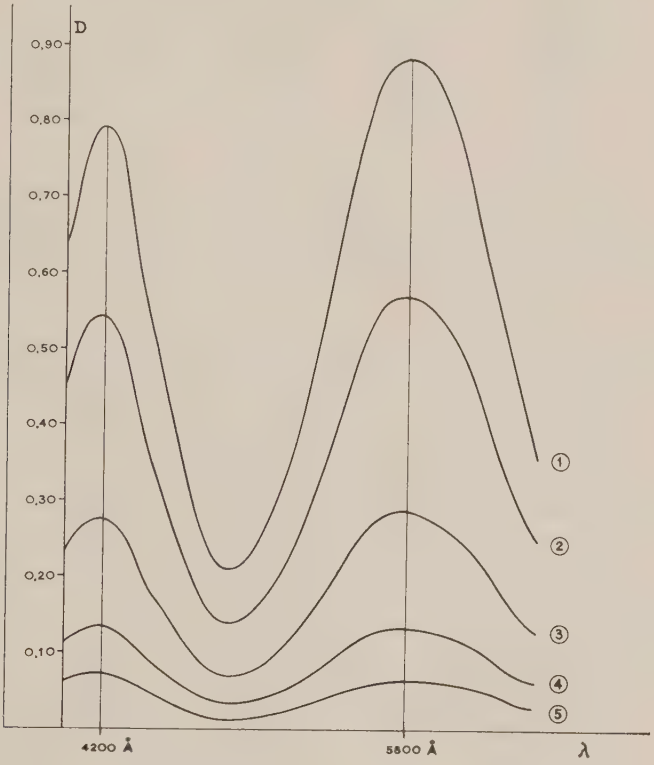


Fig. 9. Densité optique de solutions aqueuses d'alun chrome-potassium de concentrations variables, en fonction de la longueur d'onde: *1* Une mole dans 2,5 l. *2* Une mole dans 4 l. *3* Une mole dans 8 l. *4* Une mole dans 16 l. *5* Une mole dans 32 l

Au bout de trois semaines, les deux solutions présentent deux courbes d'absorption voisines: courbes 1 et 2, Fig. 8. Les positions des deux pics coïncident mais la densité optique de la solution initialement violette (courbe 1) reste inférieure à celle de la solution verte. Il semblerait donc que les deux types de solution évolueraient vers un même état final.

Une solution de sulfate de chrome se comporte de façon identique dans les mêmes conditions de concentration, de température et de vieillissement.

Dans une autre série d'expériences, nous avons réalisé à partir d'une solution mère contenant 1 mole d'alun Cr—K dans 2,5 l et préparée depuis trois semaines, des solutions dont la concentration allait de 1 mole dans 4 l jusqu'à une mole dans 256 l. Comme le montrent les Fig. 9 et 10, aucune discontinuité n'apparaît dans le réseau de courbes; les pics

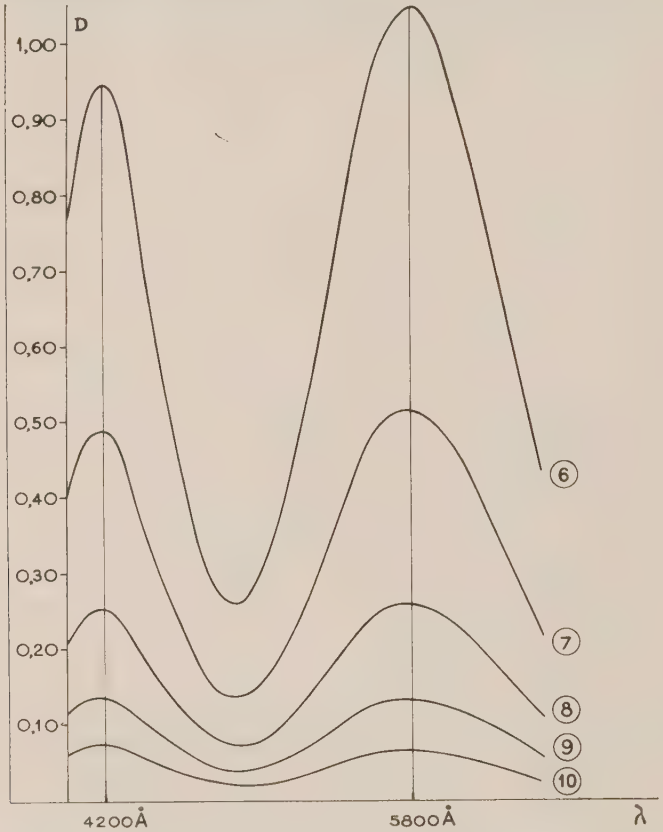


Fig. 10. Densité optique de solutions aqueuses d'alun chrome-potassium de concentrations variables, en fonction de la longueur d'onde: *6* Une mole dans 16 l. *7* Une mole dans 32 l. *8* Une mole dans 64 l. *9* Une mole dans 128 l. *10* Une mole dans 256 l

correspondants aux maxima d'absorption se situent tous à 4200 Å et 5800 Å. Le tableau ci-dessous montre que la loi de Beer est vérifiée à 4% près.

Dans une telle étude, il serait bon de comparer la courbe d'absorption dans le visible de l'alun de chrome à l'état solide et de sa solution aqueuse. Nous n'avons pas fait cette expérience, faute de pouvoir tailler une lame mince.

Tableau 4

Concentrations	Epaisseur de la cuve	Densités optiques pour	
		4200 Å	5800 Å
1 mole/ 2,5 l	2 mm	0,79	0,885
1 mole/ 4 l	2 mm	0,54	0,572
1 mole/ 8 l	2 mm	0,275	0,285
1 mole/ 16 l	2 mm	0,135	0,132
1 mole/ 32 l	2 mm	0,070	0,062
1 mole/ 16 l	1 cm	0,945	1,05
1 mole/ 32 l	1 cm	0,49	0,512
1 mole/ 64 l	1 cm	0,252	0,26
1 mole/128 l	1 cm	0,135	0,135
1 mole/256 l	1 cm	0,070	0,067

D'ailleurs, nous avons essayé de mettre en évidence par chromatographie de partage sur papier d'Arches n° 302, l'individualité chimique de l'alun de chrome vis-à-vis de ses deux constituants : sulfate de chrome-III et sulfate de potassium malgré l'hydrolyse partielle subie dès la mise en solution.

Chacun des deux sulfates de chrome et de potassium donne une tache nette de forme ovale. La comète due à l'alun est très allongée, ses extrémités supérieure et inférieure présentent deux renforcements de teinte également de forme ovale. Pour des concentrations égales, sa position est intermédiaire entre celles des deux sulfates purs. L'existence des deux ovales qui apparaissent sur la grande tache allongée peut s'interpréter comme le résultat de la présence des sulfates de chrome et de potassium libérés à la suite de la dissociation partielle de l'alun en solution. Leur comportement est toutefois altéré puisque la valeur des R_f n'atteint pas celle des produits purs. Le tableau suivant permettra de juger des positions respectives des taches. Pour une concentration de 1,5% de chacun des trois sels, on trouve les valeurs approximatives de R_f pour les différentes taches :

Sulfate de chrome-III		0,29	
Sulfate de potassium		0,20	
Alun chrome-potassium	0,23	0,27	0,33

L'expérience de chromatographie, étant donné la grande dilution nécessaire pour son exécution, ne conduit pas à un résultat intéressant pour l'étude projetée.

Conclusions

Les résultats obtenus dans ce travail nous permettent de proposer pour l'alun de chrome-potassium la formule nouvelle suivante :

$$K[Cr(SO_6H_4)_2(H_2O)_2] \cdot 6\,H_2O$$

trans qui s'accorde bien avec les faits observés expérimentalement.

Dans cette structure complexe à deux ions, le chrome uni au soufre fait partie de l'anion, le cation étant constitué par le potassium. Six molécules d'eau se trouvent à l'état de cristallisation et donnent en absorption infrarouge deux bandes caractéristiques respectivement à 1620 et 3350 cm^{-1}.

La représentation dans l'espace de l'anion complexe correspond à un édifice octaédrique symétrique: l'hexacoordinence du chrome est satisfaite par deux groupements orthosulfates bivalents et deux molécules d'eau en position trans. Chaque groupe orthosulfate SO_6H_4 formé par l'association de deux molécules d'eau et d'un radical métasulfate SO_4 manifeste son individualité sur les spectres d'absorption infrarouge par un déplacement des bandes des métasulfates vers les fréquences inférieures à 1100 cm^{-1} et par les vibrations 2432 et 2860 cm^{-1} des OH associés du squelette SO_6H_4.

En solution aqueuse, l'alun de chrome se comporte comme un complexe imparfait car une augmentation rapide du nombre d'ions se produit pour des dilutions croissantes. Seules les solutions très voisines de la saturation montrent la présence de deux ions. De ce point de vue, l'étude de l'alun de rhodium complexe plus stable pourrait donner des résultats intéressants.

Résumé

A l'aide d'expériences de conductibilité, d'électrophorèse, de chromatographie, de thermogravimétrie, de spectrographie infrarouge et de deutération, les auteurs proposent pour représenter l'alun de chrome-potassium une structure complexe à deux ions: $K[Cr(SO_6H_4)_2(H_2O)_2] \cdot 6\,H_2O$. Six molécules d'eau se trouvent à l'état de cristallisation et donnent en absorption infrarouge deux bandes caractéristiques respectivement à 1620 et 3350 cm^{-1}. La représentation dans l'espace de l'anion complexe correspond à un édifice octaédrique symétrique: l'hexacoordinence du chrome est satisfaite par deux groupements orthosulfates bivalents et deux molécules d'eau en position *trans*. Chaque groupe orthosulfate SO_6H_4 formé par l'association de deux molécules d'eau et d'un radical métasulfate SO_4 manifeste son individualité sur les spectres d'absorption infrarouge par un déplacement des bandes des métasulfates vers les fréquences inférieures à 1100 cm^{-1} et par les vibrations 2432 et 2860 cm^{-1} des groupes OH associés du squelette SO_6H_4. La position des bandes sur le spectre fourni par l'alun deutéré est en bon accord avec l'existence de ces groupes oxhydriles.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Leitfähigkeitsbestimmung, der Elektrophorese, der Chromatographie, der Thermogravimetrie, Infrarotspektrographie und der Deuterierung gelangten die Verfasser zu Ergebnissen, auf Grund deren sie für Kalium-

chromalaun folgende Komplexformel vorschlagen: $K[Cr(SO_6H_4)_2(H_2O)_2] \cdot 6\,H_2O$. Sechs Moleküle Wasser sind als Kristallwasser gebunden und geben im IR zwei charakteristische Absorptionsbanden bei 1620 bzw. 3350 cm^{-1}. Die räumliche Anordnung des komplexen Anions entspricht einem symmetrischen Oktaeder, an dessen sechs Ecken zwei bivalente Orthosulfatgruppen und zwei Wassermoleküle in Transstellung gebunden sind. Jede Orthosulfatgruppe (H_4SO_6), durch Assoziation von 2 H_2O und einem Metasulfatrest (SO_4) gebildet, gibt sich im IR-Absorptionsspektrum durch Verschiebung der Metasulfatbanden gegen die niederen Frequenzen bei 1100 cm^{-1} und durch Schwingungen der dem Orthosulfatrest zugehörigen OH-Gruppen bei 2432 und 2860 cm^{-1} zu erkennen. Die Lage der Banden des deuterierten Alauns entspricht gleichfalls der Existenz dieser Hydroxylgruppen.

Summary

By means of results obtained with conductivity, electrophoresis, chromatography, thermogravimetry, infrared spectrography, and deuteration, the authors suggest that chromium potassium alum has to be represented by a complex structure of two ions: $K[Cr(SO_6H_4)_2(H_2O)_2] \cdot 6\,H_2O$. Six molecules of water are in the state of crystallization and in the infrared absorption yield two characteristic bands at 1620 and 3350 cm^{-1} respectively. The spatial representation of the complex anion corresponds to a symmetrical octohedral structure: the hexa coordination of chromium is satisfied by two bivalent orthosulfate groups and two molecules of water in the *trans* position. Each orthosulfate group SO_6H_4, formed by the association of two molecules of water and one metasulfate radical SO_4 shows its individuality in the infrared absorption spectra by a displacement of the metasulfate bands toward the lower frequencies at 1100 cm^{-1} and by the vibrations 2432 and 2860 cm^{-1} of the associated OH groups of the SO_6H_4 skeleton. The position of the bands in the spectrum given by deuterated alum is in good agreement with the existence of these oxyhydrile groups.

Bibliographie

[1] *R. Duval* et *C. Duval*, dans «Nouveau traité de chimie minérale» de *P. Pascal*, Tome XIV. Paris: Masson. 1959. p. 520.

[2] *R. Weinland*, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 2ème édition. Stuttgart: F. Enke. 1924. p. 23.

[3] *C. Duval*, C. r. acad. sci., Paris **240**, 1646 (1955); Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 741.

[4] *C. Duval*, Manipulations de Chimie, 2ème édition. Paris: Masson. 1951. p. 155.

[5] *C. Duval*, Bull. soc. chim. France **5**, 1020 (1938).

[6] *C. Duval*, Inorganic Thermogravimetric Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1953. p. 27.

[7] *C. Duval*, Conférence au Congrès du GAMS, 17 septembre 1956.

[8] *P. Chevenard*, *X. Waché* et *R. de la Tullaye*, Bull. soc. chim. France **10**, 41 (1944).

[9] *F. Krauss*, *A. Fricke* et *H. Querengässer*, Z. anorg. Chem. **181**, 38 (1929).

[10] *J. Pickering*, J. Chem. Soc. London **57**, 338 (1890).

[11] *K. W. F. Kohlrausch*, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin: J. Springer. 1938. p. 146.

[12] *C. Duval* et *J. Lecomte*, C. r. acad. sci., Paris **227**, 1153 (1948).

[13] *R. Duval, C. Duval* et *J. Lecomte*, Bull. soc. chim. France **14**, 1048 (1947).
[14] *P. Mauret* et *P. Vicaire*, Bull. soc. chim. France **1958**, 1083.
[15] *C. Duval* et *C. Wadier*, Trabajos de la Tercera Reunion Internacional sobre reactividad de los solidos. Madrid. 1957. p. 285.
[16] *C. A. Beevers* et *H. Lipson*, Proc. Roy. Soc. London **A 148**, 664 (1935).
[17] *C. A. Beevers* et *H. Lipson*, Nature **134**, 327 (1934).
[18] *H. Lipson*, Nature **135**, 912 (1935).
[19] *H. Lipson*, Proc. Roy. Soc. London **A 151**, 347 (1935).
[20] *V. von Keussler* et *G. Rossmy*, Z. Elektrochem. **60**, 136 (1956).
[21] *J. Fusita, K. Nakamoto* et *M. Kobayashi*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3963 (1956).
[22] *H. Lipson* et *C. A. Beevers*, Proc. Roy. Soc. London **A 151**, 664 (1935).

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien

Ausführung und Probleme der fluorimetrischen Uranbestimmung*

Von

T. Schönfeld, M. ElGarhy, Christina Friedmann** und **J. Veselsky*****

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1960)

Bei Untersuchungen über das Vorkommen von Uran in österreichischen Braunkohlen und über die Möglichkeiten der Urangewinnung aus solchen Kohlen, in deren Rahmen sehr kleine Mengen zu bestimmen waren, haben wir die fluorimetrische Analysenmethode verwendet, die auf der Fluoreszenz von Uran in erstarrten Natriumfluoridschmelzen beruht. Hier soll über Erfahrungen bei der Durchführung einer größeren Zahl von Bestimmungen (insbesondere über Vorbereitung der Proben, Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit) und über einige Aspekte des Analysenverfahrens berichtet werden, die wir näher untersucht haben (insbesondere Fluoreszenzlöschung, Mitextraktion löschender Elemente mit dem Uran, Konzentrierung von Uran zur Steigerung der Empfindlichkeit).

Die ersten systematischen Beobachtungen der Fluoreszenz des Urans in Natriumfluoridschmelzen verdankt man *Nichols* und *Slattery*[1]. Die Eignung dieser Fluoreszenzerscheinung als Grundlage einer quantitativen Bestimmungsmethode für kleinste Uranmengen wurde zuerst von *Hernegger* und *Karlik* erkannt und erprobt[2]. Seit das Uran als spaltbares Material Bedeutung erlangt hat, findet die fluorimetrische Methode wachsende Anwendung für die Bestimmung kleiner Uranmengen, wobei die Messung der Fluoreszenzintensität vorwiegend mit photoelektrischen Geräten erfolgt (s. z. B. [3–7]).

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

** Jetzt: Atomic Energy Establishment, Dokky, Cairo, VAR.

*** Jetzt: Internationale Atomenergieorganisation, Wien.

Die Arbeitsmethodik

Für die fluorimetrische Uranbestimmung werden Schmelzflüsse verschiedener Zusammensetzung verwendet, neben reinem Natriumfluorid, bzw. Natriumfluorid mit geringen Zusätzen anderer Salze, vor allem Gemische von Alkalicarbonaten mit Natriumfluorid. Wir haben mit der von *Centanni*, *Ross* und *DeSesa*[7] empfohlenen Schmelzflußzusammensetzung gearbeitet (98% NaF, 2% LiF). Diese besitzt gegenüber reinem Natriumfluorid den Vorteil eines niedrigeren Schmelzpunktes, leichter Entfernbarkeit aus den Platinschälchen, in denen durchgeschmolzen wird, und besserer Reproduzierbarkeit der Fluoreszenzintensität. Schmelzflüsse mit hohem Carbonatgehalt besitzen zwar einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt als Schmelzflüsse mit hohem Fluoridgehalt, sind diesen jedoch hinsichtlich der Fluoreszenzblindwerte und damit hinsichtlich der erreichbaren Nachweisgrenze unterlegen. Auch sind sie hygroskopisch und die Uranfluoreszenz wird bei ihnen von einigen Elementen stärker gelöscht als in hochfluoridhaltigen Schmelzen[4,7,8].

Störungen der fluorimetrischen Uranbestimmung ergeben sich bei Anwesenheit von löschenden Stoffen, das heißt von Stoffen, die die Uranfluoreszenz verringern, wenn sie in die Schmelze gelangen. Solche Störungen können auf verschiedene Weise ausgeschaltet werden. Man kann die störenden Stoffe abtrennen (z. B. durch Extraktionsmethoden[9–13], Ionenaustauschverfahren[14–22], Papier- oder Zellulosesäulenchromatographie[23–25]) oder man kann die Fluoreszenzlöschung mit Hilfe des sogenannten „Zugabeverfahrens" für jede Probe bestimmen, so daß der Urangehalt trotz erniedrigter Fluoreszenz berechnet werden kann. Bei Vorliegen größerer Mengen Uran ist es schließlich möglich, durch entsprechende Verdünnung die in die Schmelze gelangende Menge an störenden Stoffen so weit herunterzusetzen, daß die Löschung vernachlässigbar wird. Bei der Durchführung unserer Bestimmungen haben wir störende Begleitstoffe durch Extraktion des Urans mit Äthylacetat soweit wie möglich abgetrennt; dieser Abtrennungsmethode wurde wegen ihrer Einfachheit und Schnelligkeit der Vorzug gegeben. Jedoch waren in manchen Proben auch dann noch merkliche Löscheffekte zu verzeichnen, so daß wir das Zugabeverfahren routinemäßig angewendet haben.

Die von uns bei der Durchführung von Analysen verwendete Arbeitsmethodik entsprach daher in vieler Hinsicht der von *Centanni*, *Ross* und *DeSesa*[7] und besteht aus folgenden Schritten: Die Probe wird durch geeignete Behandlung in salpetersaure Lösung gebracht (ungefähr 8% HNO_3). Einem aliquoten Teil dieser Lösung (gewöhnlich 2 ml) wird beinahe gesättigte Aluminiumnitratlösung [10 ml mit einem Gehalt von 0,9 g $Al(NO_3)_3 \cdot 8\ H_2O$ pro ml] zugesetzt. Das Uran wird durch Schütteln mit Äthylacetat (10 ml) extrahiert (Extraktionsausbeute bei Kontroll-

versuchen mit Kohlenaschen mehr als 97%). Aliquote Teile (gewöhnlich 0,2 ml) der so erhaltenen Äthylacetatlösung werden dann auf vorgepreßte Fluoridpillen (98% NaF, 2% LiF; Gewicht 0,4 g) gebracht, die sich auf einem Platinschälchen befinden. Die Pillen werden unter einer Infrarotlampe getrocknet und im Flammenkegel eines Mekerbrenners durchgeschmolzen. Die erstarrten Schmelzen werden aus dem Platinschälchen entfernt. Ihre Fluoreszenz wird mit Hilfe eines photoelektrischen Fluorimeters (Type „Galvanek-Morrison"[26]) ermittelt. Den Pillen wird dann eine bekannte Uranmenge zugesetzt und ihre Fluoreszenz nach neuerlichem Durchschmelzen im Platinschälchen wieder gemessen (Zugabeverfahren, vgl. unten).

Vorbereitung der Proben

In Abhängigkeit von der Art der zu analysierenden Probe sind verschiedene Schritte erforderlich, um eine für die Extraktion des Urans mit Äthylacetat geeignete salpetersaure Lösung zu erhalten. Bei Kohlenaschen hat sich mehrmaliges Abrauchen mit Flußsäure, gefolgt von mehrmaligem Abrauchen mit Salpetersäure gut bewährt. Nach dem letzten Abrauchen mit Salpetersäure wird unter Erwärmen in etwa 8%iger Salpetersäure gelöst. Im allgemeinen geht hierbei die ganze Probe in Lösung. Der ungelöste Anteil ist auf jeden Fall gering (weniger als 2% der Einwaage) und enthält, wie mehrere Kontrollversuche zeigten, praktisch kein Uran.

Im Rahmen unserer Untersuchungen wurden auch Analysen an Auslaugelösungen von Kohlen bzw. Kohlenaschen durchgeführt. Hierbei handelte es sich entweder um carbonathaltige Lösungen (Natriumcarbonat oder Gemische von Natriumcarbonat und -bicarbonat) oder um schwefelsaure Auslaugelösungen. Den carbonathaltigen Auslaugelösungen wurde Salpetersäure zugesetzt, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr auftrat. Die Lösungen wurden dann aufgekocht und durch Zugabe weiterer Salpetersäure eine Konzentration von etwa 8% eingestellt.

Die Extraktion des Urans mit Äthylacetat direkt aus den schwefelsauren Auslaugelösungen ist nicht möglich, da durch die Bildung von Sulfatkomplexen des Uranylions Erniedrigungen der Extraktionsausbeute auftreten. Versuche haben gezeigt, daß das Sulfat vor der Extraktion durch Fällung als Bariumsulfat entfernt werden kann. Hierbei war vor allem zu prüfen, ob Uran durch Bariumsulfat mitgefällt wird. Erste Versuche wurden an Lösungen angestellt, die nur Schwefelsäure und kleine Uranmengen enthielten. Hierbei wurde eine Mitfällung des Urans in der Größenordnung von 15% der vorliegenden Menge beobachtet. Weitere Versuche zeigten jedoch, daß unter den praktisch auftretenden Bedingungen keine merklichen Verluste an Uran durch Mitfällung zu befürchten sind. Es ist anzunehmen, daß die beobachtete Mitfällung von

Uran durch Bariumsulfat auf Adsorption an den Kristalloberflächen beruht. Im allgemeinen nehmen derartige Adsorptionseffekte mit der Ladung der Ionen zu; Ionen höherer Ladung sind auch imstande, Ionen geringerer Ladung von den an den Kristalloberflächen zur Verfügung stehenden Adsorptionszentren zu verdrängen. Von dieser Überlegung ausgehend wurden Fällungsversuche an schwefelsauren Lösungen durchgeführt, denen kleine Mengen dreiwertiger Ionen (Fe^{3+}, Al^{3+}) zugesetzt worden waren. Aus diesen Lösungen trat keine merkliche Mitfällung des Urans durch Bariumsulfat auf. Da diese dreiwertigen Ionen auch in den schwefelsauren Auslaugelösungen von Kohlen vorliegen, sind bei der Ausführung der Bariumsulfatfällung keine Verluste an Uran zu befürchten.

Die Fällung des Bariumsulfats wird etwa in der Weise durchgeführt, wie sie in der quantitativen Analyse üblich ist: Man erhitzt die Lösung auf 70 bis 80° C und läßt dann unter ständigem Rühren 5%ige Bariumchloridlösung langsam zufließen. Die Vollständigkeit der Fällung wird an einigen Milliliter der klaren überstehenden Lösung geprüft.

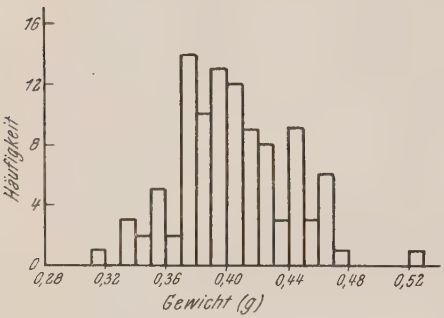


Abb. 1. Gewichtsverteilung maschinell gepreßter NaF-LiF-Pillen

Pillenbereitung und Größe der Pillen

Bei der Durchführung ausgedehnterer Untersuchungen sind größere Zahlen von NaF-LiF-Pillen erforderlich, insbesondere da es sich empfiehlt, für jede zu analysierende Probe zwei oder drei Pillen (Parallelbestimmungen) anzufertigen. Die Anfertigung von Pillen durch Einwägen und Pressen ist zeitraubend. Da uns die Verwendung der von anderen Autoren vorgeschlagenen Vorrichtungen zur Dosierung und Pressung der Flußmischung aus verschiedenen Gründen, insbesondere hinsichtlich der Reproduzierbarkeit des Pillengewichtes, Nachteile zu bieten schien, haben wir untersucht, ob mit Pillen gearbeitet werden kann, die auf den für Medikamente üblichen Tablettenpressen hergestellt wurden.

Zu diesem Zweck haben wir etwa 2000 Pillen pressen lassen, dann durch Wägung von 101 Pillen die Gewichtsverteilung festgestellt und den Einfluß des Pillengewichtes auf die Intensität des Fluoreszenzlichtes untersucht. Durch Zusammenfassung der ermittelten Gewichte in Gewichtsklassen von je 10 mg wurde die in Abb. 1 wiedergegebene Verteilung erhalten. Man erkennt, daß Gewichtsschwankungen von mehr als $\pm$ 10% noch mit einer Häufigkeit von 25 bis 30%, solche von mehr als $\pm$ 15% mit einer Häufigkeit von etwa 10% auftreten.

In einer Versuchsreihe wurden gleiche Uranmengen auf NaF-LiF-Pillen verschiedenen Gewichtes aufgebracht, in der üblichen Weise durchgeschmolzen und die Intensität des Fluoreszenzlichtes gemessen. Dabei zeigte sich, daß jedenfalls bei Abweichungen des Gewichtes bis zu $\pm$ 10% (Pillen von 0,36 bis 0,44 g) keine Änderung der Fluoreszenzintensität auftritt. (Mit dem Einfluß des Gewichtes des Schmelzflusses bei der Verwendung kleiner Perlen haben sich schon *Hernegger* und *Karlik* beschäftigt[2].)

Da uns die Verwendung von Pillen mit zu großen Abweichungen des Gewichtes nicht ratsam erschien, wurde durch eine Vorwägung kontrolliert, daß die zur Verwendung gelangenden Pillen Gewichte von 0,36 bis 0,44 g aufwiesen. Eine solche Kontrollwägung läßt sich schnell durchführen.

Bei den maschinell gepreßten Pillen wurden kleine Erhöhungen der Fluoreszenzblindwerte und eine Verschlechterung der Reproduzierbarkeit gegenüber den handgepreßten Pillen beobachtet. Über die Ursachen dieser Effekte können wir vorläufig nur vermuten, daß es sich um Verunreinigungen aus der Presse (Abrieb oder dgl.) handelt.

Durchschmelzen der Pillen

Die NaF-LiF-Pillen wurden von uns im Flammenkegel eines Mekerbrenners durchgeschmolzen. In mehreren Arbeiten sind Spezialbrenner bzw. Öfen beschrieben worden, in denen gleichzeitig eine größere Zahl von Pillen durchgeschmolzen werden kann und die eine gute Reproduzierbarkeit der Fluoreszenzintensität ermöglichen[4,7,27]. Für die in unseren Untersuchungen zu bewältigende Zahl von Proben schienen solche Spezialbrenner nicht erforderlich. Wir haben daher überprüft, welche Reproduzierbarkeit beim Durchschmelzen im Mekerbrenner erreicht werden kann. Zu betonen ist, daß die Operationen einfach sind, befriedigende Reproduzierbarkeit der Fluoreszenzintensität jedoch nur durch exakte Einhaltung der Arbeitsvorschrift erzielt werden kann.

Das Platinschälchen (Durchmesser 18 mm; exakte Dimensionen vgl. [7]) wird auf eine „Gabel" aus Platin- oder Chromnickeldraht gestellt und mit dieser Gabel in die Mekerflamme (Durchmesser am Brenner = 28 mm) — etwa 1,5 bis 2 cm über dem Brennernetz — gebracht. Nach ungefähr $1^1/_2$ Minuten schmilzt die im Schälchen befindliche Pille durch. Während dieser Zeit muß sich das Platinschälchen in der Mitte der Flamme befinden, sonst kann sich die Schmelze über den Rand des Schälchens ausbreiten. Nach dem Durchschmelzen der Pille wird das Schälchen langsam und unter vorsichtigem Umschwenken der Schmelze bis knapp unterhalb der Spitze des äußeren Flammenkegels gehoben, wo man es etwa 20 Sekunden hält. Dann bringt man es wieder in die ursprüngliche Lage zurück. Hierauf wird das Schälchen aus der Flamme entfernt.

Zur Entfernung gegebenenfalls anwesender Luftblasen wird hierbei vorsichtig umgeschwenkt. Man läßt das Schälchen 1 Minute auf der Drahtgabel auskühlen, bringt es dann auf eine Asbestunterlage an einem gegen Luftzug geschützten Platz und läßt es dort 10 bis 12 Minuten stehen. Der Schmelzkuchen kann nun leicht aus dem Schälchen entfernt werden, indem man dieses mit dem Kuchen nach unten über ein kleines Glasschälchen hält und auf die Rückseite mit einem flachen Metallgegenstand klopft.

Fluoreszenzmessung — Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit

Die Fluoreszenzmessungen wurden mit einem von der Jarrel-Ash Co. hergestellten Reflexions-Fluorimeter der von *Galvanek* und *Morrison*[26] entwickelten Bauart durchgeführt.

Zieht man den Blindwert, das heißt den Fluoreszenzwert einer durchgeschmolzenen Pille, der kein Uran zugesetzt wurde, vom gemessenen Wert der Fluoreszenzintensität ab, so ergibt sich Proportionalität zwischen Fluoreszenzintensität und Urangehalt der Pille über ein großes Konzentrationsbereich. In eigenen Eichversuchen wurde diese Proportionalität für das Bereich von 3 bis 1000 ng Uran pro Pille sichergestellt.

Hinsichtlich des Meßfehlers können für handgepreßte Pillen und für Fluorimeterablesungen von mehr als 35% der vollen Skala (vgl. unten) folgende Angaben gemacht werden: Für das Bereich 16 bis 1000 ng pro Pille wurde aus einer großen Zahl von Parallelbestimmungen, bei denen verschiedene bekannte Uranmengen (20 bis 200 ng) auf einzelne Pillen gebracht wurden, festgestellt, daß die Ergebnisse mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung (σ) von $\pm$ 4,7% behaftet sind. Dieser Fehler muß in erster Linie auf drei Ursachen zurückgeführt werden: 1. Fehler bei der Dosierung der Uranlösung (Volumfehler; σ_V); 2. Schwankungen bei der Pillenbereitung, beim Durchschmelzen usw. (σ_P); 3. Instabilität des Meßgerätes (Fehler der Fluoreszenzmessung; σ_G).

σ_G wurde gesondert bestimmt, indem einzelne Pillen über einen Zeitraum von einem Tag bei unveränderter Geräteinstellung wiederholt gemessen wurden. Der Meßfehler hängt hierbei merklich von der Größe des Zeigerausschlages auf dem Fluorimeter ab: Nach unseren Messungen ergeben sich folgende Werte für σ_G: bei nahezu vollem Zeigerausschlag (75 bis 100%) $\sim \pm$ 1,2%, bei ungefähr halbem Zeigerausschlag (40 bis 50%) $\sim \pm$ 1,9% und bei 15 bis 20% Zeigerausschlag $\sim \pm$ 3%. Um den Beitrag des Gerätefehlers zum gesamten Fehler der Bestimmung möglichst klein zu halten, ist es daher empfehlenswert, das Fluorimeter so zu justieren, daß die Ablesungen bei möglichst großen Zeigerausschlägen liegen. Da beim Galvanek-Morrison-Fluorimeter das Verhältnis aufeinanderfolgender Empfindlichkeitsbereiche 10 beträgt, ist es vor allem ungünstig, wenn Pillen einen Zeigerausschlag von 10 bis etwa 30% der

Skala hervorrufen. Der Fehler der Fluoreszenzmessung, der in diesen Serienmessungen an einzelnen Pillen festgestellt wurde, ist nicht auf tageszeitliche Schwankungen der Geräteempfindlichkeit zurückzuführen; das ergibt sich auch aus der Tatsache, daß durch Bezug auf eine kurz nach jeder Messung zum Vergleich gemessene Standardpille keine merkliche Verringerung des Meßfehlers erzielt werden konnte. Für den Volumfehler beim Pipettieren von 0,2 ml kann aus der Ablesegenauigkeit der verwendeten Pipetten ein Wert von $\sigma_V \approx \pm 1{,}2\%$ angenommen werden. Da für den Gesamtfehler nun offenbar gilt $\sigma^2 = \sigma_V{}^2 + \sigma_P{}^2 + \sigma_G{}^2$, kann ein Wert für den bei der Pillenbereitung auftretenden mittleren Fehler berechnet werden. Verwendet man die erwähnten Werte $\sigma = \pm 4{,}7\%$, $\sigma_V = \pm 1{,}2\%$, $\sigma_G = \pm 1{,}9\%$, so erhält man $\sigma_P = \pm 4{,}1\%$. Bei der von uns angewendeten Arbeitsmethodik stellen also die Schwankungen bei der Pillenbereitung den größten Beitrag zum Gesamtfehler der Bestimmungen dar.

Im allgemeinen stellen wir drei Parallelpillen für jede Probe her. Dadurch werden Einzelpillen, deren Fluoreszenzwert besonders stark streut, mit sehr großer Wahrscheinlichkeit bemerkt und weitere Pillen können von der betreffenden Probe angefertigt werden. Aber auch wenn man diesen Vorteil nicht in Rechnung zieht, ergibt sich natürlich durch Verwendung von drei Parallelpillen eine Verbesserung der Bestimmungsgenauigkeit. Bezeichnet man mit $\sigma_{\bar{n}}$ den relativen mittleren Fehler des Mittelwertes aus n-Bestimmungen, mit σ den relativen Fehler der Einzelbestimmung, so gilt: $\sigma_{\bar{n}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$. Bei drei Parallelpillen ergibt sich also $\sigma_{\bar{3}} = \frac{4{,}7}{\sqrt{3}} = \pm 2{,}7\%$.

Wenn die Ermittlung des Urangehaltes mit Hilfe des Zugabeverfahrens erfolgt, verschlechtert sich die Genauigkeit wieder, da ja in diesem Fall das Verhältnis von zwei Fluoreszenzmeßwerten maßgeblich ist. Für den relativen mittleren Fehler eines solchen Verhältnisses gilt $\sigma_{a/b} = (\sigma_a{}^2 + \sigma_b{}^2)^{\frac{1}{2}}$, wobei mit σ_a und σ_b die relativen mittleren Fehler von Zähler und Nenner des Verhältnisses bezeichnet werden. Beim Zugabeverfahren kann man annehmen $\sigma_a = \sigma_b = \sigma$, woraus folgt $\sigma_{a/b} = \sigma\sqrt{2}$. Bei drei Parallelpillen und Anwendung des Zugabeverfahrens ergibt sich also ein mittlerer Fehler $\sigma_{a/b} = \pm 3{,}8\%$.

Der bei unseren Bestimmungen gefundene mittlere Fehler entspricht etwa dem, der bei anderen Flußmischungen gefunden worden ist (vgl. z. B. [6]). Für NaF-LiF-Pillen, die in größeren Serien auf einem Spezialbrenner durchgeschmolzen worden sind, wurde eine bedeutend bessere Reproduzierbarkeit angegeben — nämlich ein mittlerer Fehler von 0,7%[7]. Es fällt auf, daß dieser Wert unter dem von uns für den Gerätefehler (σ_G) gefundenen Wert liegt.

Bei den für die Pillenbereitung verwendeten Chemikalien — Natriumfluorid p. A. (Merck oder Riedel de Haen), Lithiumfluorid reinst, für optische Zwecke (Riedel de Haen) — ergaben sich Blindwerte, die der durch 2 ng Uran hervorgerufenen Fluoreszenz entsprechen. $1 \cdot 10^{-9}$ g Uran je Pille ist unter unseren Arbeitsbedingungen also noch auf jeden Fall gut nachweisbar.

Fluoreszenzlöschung, Zugabeverfahren

Während *Centanni, Ross* und *DeSesa*[7] die Äthylacetatextraktion als ausreichend für die Entfernung löschender Stoffe bezeichneten, stellten wir bei den vor allem an Kohleaschen (Urangehalte 10 bis 300 g/t) durchgeführten Bestimmungen häufig merkliche Fluoreszenzlöschung fest; vielfach wurde eine Fluoreszenzlöschung von 10 bis 20% beobachtet.

Daher wurde bei den Analysen das Zugabeverfahren angewendet; dieses besteht darin, daß durch Zugabe einer bekannten Uranmenge zu der für die Analyse der Probe verwendeten Pille eine zusätzliche Fluoreszenz erzeugt wird. Die Fluoreszenz des Urans aus der Probe und die Fluoreszenz des Urans der Zugabe werden in gleichem Ausmaß gelöscht[4]. Daher kann durch Vergleich der Fluoreszenz des Urans aus der Probe mit der zusätzlichen Fluoreszenz berechnet werden, welche Menge Uran aus der Probe auf die Pille gebracht wurde. Vergleicht man auch mit einer Pille, die nur die Zugabemenge an Uran, aber keinen löschenden Stoff enthält, so ergibt sich das Ausmaß der Fluoreszenzlöschung.

Das Zugabeverfahren kann mit einer Pille und mehrmaligem Durchschmelzen oder mit mehreren Pillen und je einmaligem Durchschmelzen ausgeführt werden.

Da sich der Fluoreszenzblindwert als gut reproduzierbar erwies, haben wir ihn für jede Serie von Proben nur einmal bestimmt. Für jede zu analysierende Probe wurden zwei oder drei Pillen hergestellt, diesen nach der Fluoreszenzmessung eine bekannte Uranmenge zugesetzt und nach neuerlichem Durchschmelzen die Fluoreszenz wieder ermittelt. (Zur Kontrolle dieser Arbeitsmethodik wurden einige Pillen wiederholt durchgeschmolzen und dann jedesmal die Fluoreszenz gemessen. Hierbei waren keine Änderungen der Fluoreszenz feststellbar.)

Fluoreszenzmeßwerte aus einigen Analysen sind zur Veranschaulichung in Tabelle 1 zusammengestellt.

Ursachen der Fluoreszenzlöschung

Um aussagen zu können, unter welchen Verhältnissen merkliche Löschung der Uranfluoreszenz in den Pillen auftritt, haben wir einerseits

Tabelle 1. Fluoreszenzmeßwerte (I) für einige Analysen

I_0 = Blindwert
I_{100} = 100 ng U auf Pille
I_A, I_B, I_C = Pillen mit unbekannter Menge U
I_{A+100} = Pillen mit unbekannter Menge U und Zugabe von 100 ng U

$$W = \frac{I_A - I_0}{I_{A+100} - I_A} \cdot 100 \text{ usw.}$$

$$F = \frac{I_{A+100} - I_A}{I_{100} - I_0} \cdot 100 \text{ usw.}$$

Probe	Meßwerte: Eichung		Probe		Probe + Zusatz		W (ng Uran auf der Pille)	F (Fluoreszenzausbeute) (%)
Asche Zillingdorf I	I_0	0,9	I_A	13,0	I_{A+100}	56,5	27,6	92,6
	I_{100}	48	I_B	13,5	I_{B+100}	58,0	28,2	94,6
			I_C	13,5	I_{C+100}	57,0	28,7	92,6
							$\overline{W} = 28,2$	$\overline{F} = 93,3$
Asche Zillingdorf III	I_0	0,8	I_A	9,5	I_{A+100}	58,0	18,0	92,9
	I_{100}	53	I_B	9,5	I_{B+100}	59,0	17,6	94,7
							$\overline{W} = 17,8$	$\overline{F} = 93,8$
Asche Eberau-Deutsch-Schützen Nr. 4	I_0	0,6	I_A	7,2	I_{A+100}	48,0	16,2	82,6
	I_{100}	50	I_B	7,6	I_{B+100}	52,0	15,8	89,8
			I_C	7,8	I_{C+100}	50,5	16,8	86,4
							$\overline{W} = 16,2$	$\overline{F} = 86,3$
Asche Eberau-Deutsch-Schützen Nr. 5	I_0	0,6	I_A	2,1	I_{A+100}	44,5	3,5	84,2
	I_{100}	51	I_B	2,2	I_{B+100}	46,0	3,7	86,8
			I_C	2,0	I_{C+100}	46,5	3,2	88,3
							$\overline{W} = 3,5$	$\overline{F} = 86,4$

die Löschwirkung verschiedener Elemente ermittelt und anderseits die Extraktion solcher Elemente durch Äthylacetat gemessen.

Hinsichtlich der Löschwirkung sind wohl genauere Angaben über reine Natriumfluoridschmelzen und über Fluorid-Carbonatschmelzen verschiedener Zusammensetzung veröffentlicht worden (vgl. [3, 28]), jedoch noch keine Daten über die von uns verwendete NaF-LiF-Schmelze. Daher wurden die „Löschkurven" für diesen Schmelzfluß ermittelt, und zwar vor allem für jene Elemente, von denen auf Grund der Untersuchungen an Schmelzflüssen anderer Zusammensetzung bekannt ist, daß sie stark löschend wirken. Hierzu wurden Serien von Pillen mit konstantem Urangehalt (jeweils 200 ng) und verschiedenen Gehalten an löschenden Elementen hergestellt und ihre Fluoreszenz gemessen. Die Ergebnisse sind aus Abb. 2 ersichtlich.

Man erkennt, daß die Löschung bei kleinen Zusätzen der Elemente etwa proportional der zugesetzten Menge zunimmt, dann aber einem Sättigungswert zustrebt. Daher kann eigentlich nicht von einer für das ganze Konzentrationsbereich geltenden spezifischen Löschwirkung (% Löschung pro Gewichtseinheit des löschenden Elementes in der Pille) gesprochen werden. Da die beobachteten Löschungen aber nur in einzelnen

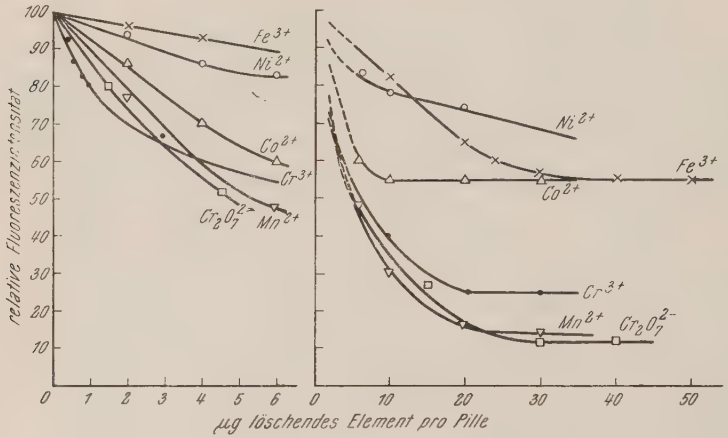


Abb. 2. Fluoreszenzlöschkurven für NaF-LiF-Pillen

Fällen 25% überschritten haben und bei diesen Löschungen noch annähernd Proportionalität zur zugesetzten Menge besteht, haben wir die durch einen Zusatz von 1 µg hervorgerufene Löschung als spezifische Löschwirkung L bezeichnet und die entsprechenden Werte in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Löschwirkung (L) und Verteilungskoeffizient bei der Äthylacetatextraktion (D) für einige Elemente

Ion	L (% Löschung durch 1 µg Element)	D	Produkt $L \cdot D$	Arbeitsmethode für D
Cr^{3+}	20	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	K-Diphenylkarbazid[29]
$Cr_2O_7^{2-}$	15	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	K-Diphenylkarbazid[29]
Mn^{2+}	12	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	K-Permanganat[30a]
Fe^{3+}	2	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	R-^{59}Fe
Co^{2+}	8	$3 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	R-^{60}Co
Ni^{2+}	3	$3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	K-Dimethylglyoxim[30b]
Ca^{2+}	0,05	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	F

K kolorimetrisch, R radioaktiver Indikator, F flammenphotometrisch.

Verteilungskoeffizienten der löschenden Elemente zwischen der Äthylacetatphase und der mit Aluminiumnitrat versetzten wäßrigen Phase wurden mit Hilfe kolorimetrischer (spektralphotometrischer) Methoden, unter Heranziehung radioaktiver Isotope der betreffenden Elemente oder flammenphotometrisch ermittelt. Die Versuchsbedingungen bei der Ermittlung der Verteilungskoeffizienten wurden den Verhältnissen bei der Äthylacetatextraktion des Analysenverfahrens soweit als möglich angeglichen: Es wurde eine salpetersaure Lösung ($\sim 8\%$ HNO_3) des betreffenden Elementes bereitet. 2 ml dieser Lösung wurden 10 ml Aluminiumnitratlösung zugesetzt, und das so erhaltene Gemisch dann mit Äthylacetat geschüttelt. Anschließend wurde die vom Äthylacetat aufgenommene Menge ermittelt. In jenen Fällen, bei denen kolorimetrische Methoden verwendet wurden, mußte auf Grund der begrenzten Empfindlichkeit dieser Methoden und der geringen Aufnahme in die Äthylacetatphase mit verhältnismäßig großen Konzentrationen der betreffenden Elemente in der wäßrigen Phase gearbeitet werden, das heißt die verwendeten Konzentrationen waren wesentlich größer als die bei der Durchführung von Analysen zu erwartenden. Die gefundenen Verteilungskoeffizienten können daher von den praktisch auftretenden etwas abweichen; größere Abweichungen sind aber nicht zu erwarten, da die Aktivitätskoeffizienten in der wäßrigen Phase vor allem durch die hohe Konzentration an Aluminiumnitrat bestimmt werden.

In Tabelle 2, Spalte 3, sind die gefundenen Werte des Verteilungskoeffizienten D zusammengestellt, wobei D das Verhältnis der Volumkonzentrationen in den beiden Phasen bezeichnet. Die jeweils verwendete Arbeitsmethodik ist aus den Anmerkungen zur Tabelle ersichtlich.

Das Produkt aus L und D (Spalte 4) stellt ein Maß für die Löschwirkung eines Elementes bei Verwendung der Äthylacetatextraktion dar. Um aussagen zu können, inwieweit die hier näher untersuchten Elemente für die Fluoreszenzlöschung, die wir bei der Durchführung von Analysen an Kohleaschen beobachtet haben, verantwortlich sind, wurde der Gehalt einiger Proben an diesen Elementen bestimmt; hierbei fanden vor allem kolorimetrische Methoden (vgl. Tabelle 2) Anwendung. Es ergaben sich folgende, nach oben abgerundete „Höchstwerte": Cr 0,1%, Mn 0,1%, Fe 5%, Co 0,1%, Ni 0,1%, Ca 30%.

Bei der von uns gewöhnlich angewendeten Analysenmethode gelangt auf jede Pille der $^1/_{1250}$ Teil des Urangehalts einer 1-g-Probe. Für diese Arbeitsbedingungen und die oben angegebenen „Höchstgehalte" der Elemente kann nun mit Hilfe des Produktes $L \cdot D$ die zu erwartende Löschung berechnet werden. Dabei ergibt sich insgesamt eine Löschung von nur rund 0,2%. Indem wir alle näher untersuchten Elemente (vgl. Tabelle 2) etwa in den im Rahmen der Analysen zu erwartenden Höchstmengen gleichzeitig auf eine Pille gebracht haben, wurde geprüft, ob der

Löscheffekt sich nicht über den bei Annahme von Additivität zu erwartenden Wert erhöht; eine derartige Steigerung der Löschung wurde hierbei nicht beobachtet. Die bei den Analysen von Kohleaschen festgestellten Löscheffekte dürften also auf andere als die hier näher untersuchten Elemente zurückzuführen sein.

Arbeitsmethodik für sehr kleine Urangehalte

Die Nachweisgrenze, die mit der fluorimetrischen Methode erzielt werden kann, ergibt sich aus zwei Faktoren: 1. Aus der Uranmenge, die noch auf einer Pille nachgewiesen werden kann — in unserem Fall 10^{-9} g Uran; 2. aus dem Anteil der gesamten Uranmenge der Probe, der auf eine Pille gebracht wird.

Aschenproben von 1 g ergeben nach Abrauchen (HF, HNO_3) in vielen Fällen ein Volumen der salpetersauren Lösung von 50 ml, wovon 2 ml zur Extraktion herangezogen werden. Von den 10 ml Äthylacetat, die bei der Extraktion eingesetzt werden, bringt man dann 0,2 ml auf eine Pille, das heißt den $^1/_{1250}$ Teil (oder rund ein Tausendstel) des in der Probe enthaltenen Urans. Es wird also unter diesen Bedingungen eine Nachweisgrenze von etwa 1 μg Uran (für die Probe von 1 g) erreicht.

Für besonders uranarme Proben schien eine Steigerung der Empfindlichkeit wünschenswert. Eine Herabsetzung der Nachweisgrenze für die Einzelpille erfordert die besondere Reinigung der Chemikalien und ist daher schwierig. Einfacher ist es, den Anteil der Probe zu steigern, der auf eine Pille gebracht wird.

Wie wir durch Kontrollversuche feststellten, kann man das Uran durch Abdampfen des Großteils des Äthylacetats konzentrieren. Kontrollversuche hierzu waren vor allem deshalb notwendig, weil die bei der Extraktion erhaltene Äthylacetatphase einen beträchtlichen Gehalt an Aluminiumnitrat aufweist. (Aus diesem Grund ist das Eindampfen einer größeren Menge von Äthylacetat direkt auf einer Pille nicht möglich.) Beim Eindampfen des Äthylacetats fällt festes Aluminiumnitrat aus, wobei aber, wie die Kontrollversuche zeigten, Uran nicht mitgefällt wird.

Daher kann für kleine Urangehalte folgende Methodik verwendet werden. Nachdem die Extraktion mit 10 ml Äthylacetat in der üblichen Weise durchgeführt wurde, wird ein möglichst großer, bekannter Teil der Äthylacetatphase (z. B. 8 oder 9 ml) vorsichtig eingedampft, am besten auf dem Wasserbad. Wenn nur mehr etwa 0,5 ml vorhanden sind (nach etwa 30 Minuten), tritt eine weiße Trübung auf. Nun entfernt man die Eprouvette aus dem Wasserbad und bringt sie in ein anderes Wasserbad mit einer Temperatur von 40° C. Dort beläßt man die Eprouvette 20 bis 30 Minuten, um die Ausscheidung des Aluminiumnitrats weiter ablaufen zu lassen. (Auf keinen Fall darf bis zur Trockene eingedampft werden; durch Zugabe von Äthylacetat zum trockenen Ein-

dampfrückstand läßt sich nämlich nur ein Teil des Urans in Lösung bringen.)

Die flüssige Phase, die im allgemeinen ein Volumen von 0,3 bis 0,45 ml aufweist, wird dann mittels einer Mikropipette so vollständig wie möglich aus dem Reagensglas entfernt und auf eine Pille gebracht. Versuche zeigten, daß hierbei nur sehr kleine Uranmengen in der Eprouvette zurückbleiben (weniger als 5%). Dennoch empfiehlt es sich, das zurückbleibende Aluminiumnitrat mit einer kleinen Menge Äthylacetat (etwa 0,2 ml) zu waschen und die Waschflüssigkeit dann auf die gleiche Pille wie die Lösung zu transferieren.

Durch Verwendung dieser Methode können noch etwa 20 ng Uran in Aschenproben von 1 g nachgewiesen werden.

Die Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H. hat diese Untersuchungen durch Zurverfügungstellung des Fluorimeters und zusätzlicher Geräte ermöglicht, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei. Herrn Primarius Dr. *F. Scholl*, Wilhelminen-Spital, Wien, danken wir für die Durchführung flammenphotometrischer Messungen. Der eine von uns *(M. G.)* dankt der staatlichen Atomenergiekommission der Vereinigten Arabischen Republik für die Gewährung eines Stipendiums, das ihm die Teilnahme an diesen Arbeiten ermöglicht hat.

Zusammenfassung

Die fluorimetrische Uranbestimmungsmethode wurde zur Analyse von Kohlenaschen, Gesteinsproben und Auslaugelösungen von Kohlenaschen herangezogen. Bei der verwendeten Arbeitsmethodik werden Stoffe, die die Fluoreszenz des Urans herabsetzen, durch Extraktion des Urans mit Äthylacetat unter Zugabe von Aluminiumnitrat als Aussalzmittel abgetrennt. Jedoch gelingt eine vollständige Entfernung solcher löschender Stoffe nicht in allen Fällen, so daß das Zugabeverfahren anzuwenden ist. Die Pillen (98% NaF, 2% LiF) werden mit Hilfe eines Mekerbrenners durchgeschmolzen. Die Fluoreszenzmessung erfolgt mit einem „Galvanek-Morrison-Fluorimeter". Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit dieser Arbeitsmethodik werden diskutiert. Für die Bestimmung sehr kleiner Urangehalte kann eine Konzentrierung des Urans durch Eindampfen der Äthylacetatextrakte durchgeführt werden.

Um Angaben über die Störung der Bestimmungen (Fluoreszenzlöschung) durch einzelne Elemente zu erhalten, wurde für eine Reihe von Elementen die Löschwirkung und die Extraktion durch Äthylacetat ermittelt.

Summary

The fluorimetric method of determining uranium was used in the analysis of coal ashes, rock samples and leaching solutions from coal ashes. In the method employed, materials which decrease the fluorescence of the uranium

are separated by extracting the uranium with ethyl acetate and adding aluminium nitrate as salting-out agent. However, such quenching materials are not completely removed in all cases so that the addition procedure must be employed. The pellets (98% NaF, 2% LiF) are thoroughly fused with the aid of a Meker burner. The measurement of the fluorescence is done in a "Galvanek-Morrison Fluorimeter". The reproducibility and the sensitivity of this procedure are discussed. When very small quantities of uranium are to be determined, the uranium may be concentrated by evaporation of the ethyl acetate extracts.

To obtain information regarding the interference in the determinations (quenching of the fluorescence) by individual elements, the quenching action and the extraction by ethyl acetate were measured for a series of elements.

Résumé

La méthode de dosage fluorimétrique de l'uranium a été appliquée à l'analyse des cendres de charbon, aux échantillons de minéraux et aux eaux-mères de lavage des cendres de charbon. Avec le mode opératoire employé, les substances qui réduisent la fluorescence de l'uranium sont séparées par extraction de celui-ci par l'acétate d'éthyle et addition de nitrate d'aluminium comme sel de relargage. Cependant, une séparation complète de certaines substances supprimant la fluorescence ne réussit pas dans tous les cas, de sorte que le procédé doit être appliqué avec ces impuretés. On fond au bec Meker les pastilles (98% NaF, 2% LiF). On effectue ensuite la mesure de la fluorescence avec un fluorimètre «Galvanek-Morrison». On discute la reproductibilité et la sensibilité de ce procédé. Pour le dosage de très petites teneurs en uranium on peut procéder à une concentration de celui-ci par évaporation de l'extrait par l'acétate d'éthyle.

Pour obtenir des indications sur l'interférence produite par des éléments individuels sur les dosages (extinction de la fluorescence), l'action destructrice et l'extraction à l'acétate d'éthyle ont été utilisées pour une série d'éléments.

Literatur

[1] *E. L. Nichols* und *M. K. Slattery*, J. Opt. Soc. Amer. **12**, 449 (1926).
[2] *F. Hernegger* und *B. Karlik*, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Klasse, Abt. IIa, **144**, 217 (1935).
[3] *C. J. Rodden*, Analyt. Chemistry of the Manhattan Project, Nat. Nuclear Energy Ser., Div. VIII, Vol. 1. New York 1950.
[4] *G. R. Price*, *R. Ferretti* und *S. Schwarz*, Analyt. Chemistry **25**, 322 (1953).
[5] *J. A. Adams* und *W. J. Maeck*, Analyt. Chemistry **26**, 1635 (1954).
[6] *M. D. Hassialis* und *R. C. Musa*, U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1955, P 116, 8, 216.
[7] *F. A. Centanni*, *A. M. Ross* und *M. A. DeSesa*, Analyt. Chemistry **28**, 1651 (1956).
[8] *L. L. Thatcher* und *F. B. Baker*, Analyt. Chemistry **29**, 1575 (1957).
[9] *F. Hecht* und *K. Korkisch*, Mikrochem. **28**, 30 (1940).
[10] *E. Hahofer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 417.
[11] *F. S. Grimaldi* und *I. May*, Bull. 1006, U. S. Geol. Survey (1954).
[12] *O. A. Nietzel* und *M. A. DeSesa*, Analyt. Chemistry **29**, 756 (1957).
[13] *A. E. Eberle* und *M. W. Lerner*, Analyt. Chemistry **29**, 1134 (1957).
[14] *S. Fisher* und *R. Kunin*, U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1955, P 818, 8, 291; Analyt. Chem. **29**, 400 (1957).

[15] *F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak* und *A. Thiard*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1283.
[16] *J. Korkisch, A. Thiard* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1422.
[17] *E. Tomic, I. M. Ladenbauer* und *M. Pollak*, Z. analyt. Chem. **161**, 28 (1957).
[18] *J. Korkisch, A. Farag* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 415.
[19] *J. Korkisch, A. Farag* und *F. Hecht*, Z. analyt. Chem. **161**, 92 (1958).
[20] *J. Korkisch, P. Antal* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 693.
[21] *G. Jangg, W. Ochsenfeld* und *F. Habashi*, Z. analyt. Chem. **171**, 27 (1959).
[22] *F. Habashi*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 932.
[23] *T. V. Arden, F. H. Burstall* und *R. P. Linstead*, J. Chem. Soc. London **1949**, S 311.
[24] *F. H. Burstall* und *R. A. Wells*, Analyst **76**, 396 (1951).
[25] *A. F. Williams*, Analyst **77**, 297 (1952).
[26] *P. Galvanek* und *T. J. Morrison*, USA-Atomenergiebericht ACCO-47 (1954).
[27] *E. J. Center*, USA-Atomenergiebericht AECD 3006 (1948).
[28] *F. Cuttita* und *G. J. Daniels*, Analyt. Chim. Acta **20**, 430 (1959).
[29] *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse, 4. Aufl. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie. 1952, S. 105.
[30] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals, Second Ed. New York: 1950. a) S. 432, b) S. 474.

Instituto de Investigaciones Microquímicas de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentina

Diferenciación de Algunas Diazinas*

Por

Benjamín Berisso

(Recibida el 4 de mayo de 1960)

Reacciones para diazinas han sido descriptas por una serie de autores[3–12]. El autor de este trabajo se ha interesado en el problema por una serie de estudios que han sido publicados[1,2,13].

Varios reactivos, entre ellos cloruro de oro, cloruro mercúrico, el rtvo. de Dragendorff, cloruro de platino y ácido fosfomolibdico han sido ensayados. De éstos, una sol. al 5% de cloruro mercúrico y reactivo de Dragendorff son usados como reactivos de grupo, pero una solución de concentración al 2% de ácido fosfomolibdico permite diferenciar entre si a la piperacina, piracina, piridacina y pirimidina.

Reactivos:

a) solución de cloruro de oro al 5%;
b) solución de bicloruro de mercúrico al 5%;
c) reactivo de Dragendorff;
d) solución de tetracloruro de platino al 5%;
e) solución al 2% de ácido fosfomolibdico.

Los reactivos a), b), d) y e), se preparan en la concentración indicada por agitación en frío con agua destilada. La preparación del reactivo de Dragendorff, se describe a continuación.

Colóquese en un vaso de precipitación 5 gramos de carbonato de bismuto y 40 ml de agua destilada; agítase y añádase 10 ml de HCl, si es necesario continúese agregando HCl gota a gota y agitando hasta disolución completa de la sal de bismuto. Por otra parte disuélvense 40 gramos de ioduro de potasio en 100 ml de agua destilada y viértase lentamente y agitando, la solución bismútica en la de ioduro de potasio. Fíltrese y consérvese al abrigo de la luz.

* Dedicado a la ocasión del centésimo aniversario del nacimiento de *Friedrich Emich*.

Desarrollo de la reacción con la solución de ácido fosfomolibdico que es el que mejores resultados ha proporcionado.

Por el método de la difusión de una gota de reactivo sobre otra de la solución a investigar, la piperacina, piracina, piridacina y pirimidina, producen reacciones microcristalinas que son caracteristicas para cada sustancia, que por la forma, cromatismo y sensibilidades obtenidas es útil para su individualización.

Descripción de la reacción para la piperacina.

Sobre un porta objeto se coloca una gota de una solución al uno por mil de piperacina, cerca de ella se deposita otra de la solución del reactivo. Mediante una varilla de vidrio de punta afilada se pone en contacto ambas gotas de manera que una difunda en la otra. Se coloca a continuación el cubre objeto y se observa al microscopio, comprobándose de inmediato la presencia de cristales incoloros, de formas poliédricas, predominando los cuadrados, transparentes, sin bordes bien marcados, pero lo suficientemente nítidos para diferenciarlos con los que se originan con la piridazina, que son tambien cuadrados, pequeños, pero con bordes obscuros. La reacción se produce hasta en diluciones de 1 : 5000.

Reacción de la piracina.

La piracina, en las mismas condiciones operativas, produce cristales de formas poliédricas, predominando los octaedros, que son caracteristicos, de color amarillo verdoso. La reacción se produce hasta en diluciones de 1 : 10000.

Reacción de la piridazina.

La piridazina, mediante la técnica de la difución, haciendo fluir una gotita del reactivo, sobre otra de la solución a investigar mediante el empleo de una varilla de vidrio de punta afilada, se observa de inmediato un precipitado ligeramente lechoso, que a la observación microscópica resulta estar constituido por cristales de forma aproximadamente cuadrada, pequeños, con bordes de color obscuro, que son muy caracteristicos. La reacción se produce hasta en diluciones de 1 : 4000.

Reacción de la pirimidina.

La pirimidina, mediante la misma técnica descripta de la difusión, provoca la formación de cristales de formas poliédricas, predominando la forma octaédrica, y algunos cubos, muy bien formados, que constituyen la caracteristica esencial de la reacción que sirve para diferenciar a la pirimidina de las demás diazinas. La sensibilidad: 1 : 2000.

Tambien se puede emplear la siguiente técnica que ha dado muy buenos resultados: se coloca sobre un porta objeto una gota de la solución de pirimidina a investigar, se pone el cubre objeto. Se agrega luego entre

el porta y cubre objeto, una gotita del reactivo, mediante el empleo de una varilla de vidrio de punta afilada. Si se observa simultáneamente al microscopio la preparación, se comprobará de inmediato la formación de los cristales de color y forma descriptos.

Se interpreta que el ácido fosfomolibdico en solución al 2% en presencia de soluciones de las diazinas en estudio, da lugar a la formación de una serie de fosfomolibdatos de: piperacina, pirazina, piridazina y pirimidina.

Resumen

Se describe el uso del ácido fosfomolibdico en solución al 2% como reactivo para caracterizar y diferenciar a la piperacina, pirazina, piridazina y pirimidina, desde el punto de vista microcristalino, por proporcionar reacciones que por sus formas, cromatismo y sensibilidades, permiten caracterizar y diferenciar a las diazinas en estudio.

Zusammenfassung

Die Anwendung 2%iger Phosphormolybdänsäurelösung als Reagens zur Identifizierung und Unterscheidung von Piperazin, Pyrazin, Pyridazin und Pyrimidin durch Mikrokristallfällungen wird beschrieben. Die erhaltenen Reaktionsprodukte ermöglichen die Charakterisierung und Unterscheidung der Diazine nach Form und Farbe bzw. Empfindlichkeit der Reaktion.

Summary

The use of 2% phosphomolydic solution for the identification and differentiation of piperazine, pyrazine, pyridazine, and pyrimidine through microcrystal precipitations is described. The products obtained permit the characterization and differentiation of the diazines by form and color or by the sensitivity of the reaction.

Résumé

On décrit l'emploi d'une solution à 2% de phosphomolybdate comme réactif pour l'identification et la séparation de la pipérazine, de la pyrazine, de la pyridazine et de la pyrimidine par microcristallisations. Les produits de réaction obtenus rendent possibles la caractérisation et la séparation des diazines, d'après la forme et la couleur ainsi que la sensibilité de la réaction.

Bibliografía

[1] *B. Berisso*, Publ. Inst. Inv. Microquím. Univ. Nac. del Litoral, Rosario **29**, 56 (1958).

[2] *B. Berisso*, Publ. Inst. Inv. Microquím. Univ. Nac. del Litoral, Rosario **24**, 63 (1958).

[3] *H. Behrens* und *P. D. C. Kley*, Organische mikrochemische Analyse. Leipzig: Voss. 1922. p. 171.

[4] *J. A. Sanchez*, Curso de Química Analítica de Medicamentos Orgánicos. 1924. p. 392.

[5] *E. Schmidt*, Tratado de Química Farmacéutica. 5a ed., t. 2, p. 797.

[6] *R. L. Letsinger* y *R. Lasco*, J. Org. Chem. **21**, 812 (1956); Chem. Abstr. **51**, 7377 (1957).

[7] *Itaru Teshima* y *Kenzuke Mizuno*, Nagoya Sangyo Kagaku Kenkyuyo Kenkyu Hokuko **9**, 76 (1956); Chem. Abstr. **51**, 9948 (1957).

[8] *E. E. Aynsley* y *N. A. Campbell*, J. Chem. Soc. London **1957**, 832; Chem. Abstr. **51**, 7216 (1957).

[9] *A. Novelli*, Química Orgánica, Medicamentos Orgánicos. 1954. p. 1257.

[10] *E. Zappi*, Química Orgánica. t. 2, 3a parte. 1942. p. 1326.

[11] *O. Karrer*, Tratado de Química Orgánica. 1937. p. 923.

[12] *Berl-Lunge-D'Ans*, Métodos de Análisis Químico Industrial. t. V, parte 2a. 1948.

[13] *B. Berisso*, Publ. Inst. Inv. Microquím. Univ. Nac. del Litoral, Rosario **23**, 22 (1957).

Instituto de Investigaciones Microquímicas de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentina

Los Complejos Pirimidínicos en Microquímica. Una Nueva Reacción para el Cadmio*

Por

Juan Carlos Baró Graf

(Recibida el 4 de mayo de 1960)

El autor presentó en el Ier. Congreso Iberoamericano de Microquímica, celebrado en Lima (Perú), en 1958 un trabajo sobre »Nuevas reacciones microquímicas del cobalto y de los cationes ferroso y férrico«[1] utilizando como reactivo una disolución sat. de tiocianato de amonio y otra de pirimidina pura, llamada también metadiazina. El complejo ferroso-tiocianato-pirimidínico formado resultó, según el autor, la más aconsejable entre las reacciones microcristalinas para el catión ferroso por su gran sensibilidad y características definidas de los cristales, en materia de color y forma.

Con anterioridad el autor se había ocupado de complejos microcristalinos pero con intervención de bases orgánicas mononitrogenadas (piridina, quinolina y acridina)[2], pero no con bases dinitrogenadas como comenzó a hacerlo en 1954, con el imidazol[3], y en 1958 con la pirimidina. A continuación se describe una reacción para el cadmio.

Reactivos. 1. Pirimidina pura; 2. Cloruro de sodio conc. o HCl conc.

Desarrollo de la reacción: Los reactivos señalados originan con el cadmio un precipitado blanco, al parecer amorfo, sobretodo si es concentrado, pero aparecen en los bordes microcristales incoloros, de formas cuadradas o rectangulares, con tendencia a maclarse dando agregados cristalizados de aspecto foliáceo o de rosetas. Responden a un complejo cádmico-cloro-pirimidínico.

Descripción de la reacción: Sobre un porta-objeto se coloca una gota — mediante una varilla de vidrio — de una solución diluida de acetato de cadmio; se le agrega una pequeñísima gotita de pirimidina

* Dedicado a la ocasión del centésimo aniversario del nacimiento de *Friedrich Emich.*

pura y finalmente otra gota pequeña de cloruro de sodio, en solución concentrada. Se produce un enturbiamiento, se coloca el cubre y se observa al microscopio. Podría utilizarse pirimidina en medio clorhídrico, en lugar del cloruro de sodio. Si se tratara de un cloruro de cadmio en disolución bastaría utilizar sólamente la pirimidina.

Resumen

Soluciones neutras o ácidas de cadmio dan cristales incoloros cuadrados o rectangulares o agregados de aspecto foliáceo o de rosetas con el agregado de pirimidina pura y cloruro de sodio o bien pirimidina on medio ácido.

Zusammenfassung

Neutrale oder saure Cadmiumlösungen geben mit einer Mischung von reinem Pyrimidin mit Natriumchlorid oder mit sauren Pyrimidinlösungen farblose quadratische oder rechteckige Kristalle oder blattförmige Kristallaggregate bzw. -rosetten.

Summary

Neutral or acid cadmium solutions react with a mixture of pure pyrimidine with sodium chloride or with acid pyrimidine solutions to yield colorless quadratic or rectangular crystals or laminated crystal aggregates or rosettes.

Résumé

Des solutions neutres ou acides de cadmium donnent avec un mélange de pyrimidine pure et de chlorure de sodium ou avec des solutions acides de pyrimidine des cristaux incolores, quadratiques ou rectangulaires, ou des agrégats cristallins en paillettes ou encore des cristaux en étoiles.

Bibliografía

[1] *J. C. Baró Graf*, Publ. Inst. Inv. Microquím. Univ. Nac. del Litoral, Rosario **24**, 33 (1958).

[2] *J. C. Baró Graf*, Publ. Inst. Inv. Microquím. Univ. Nac. del Litoral, Rosario **13**, 23 (1949); **8**, 21 (1944); **12**, 29 (1948); **14**, 147 (1950); **19**, 109 (1954); **10**, 39 (1946); **5**, 31 (1941).

[3] *J. C. Baró Graf*, Publ. Inst. Inv. Microquím. Univ. Nac. del Litoral, Rosario **19**, 105 (1954).

Beitrag zur Polymorphie organischer Verbindungen*

Von

A. Kofler, Innsbruck

(Eingegangen am 6. Mai 1960)

Zur Mikroanalyse organischer Stoffe mit dem Heizmikroskop[1] werden gegebenenfalls neben den üblicherweise bestimmten physikalischen Konstanten auch Erscheinungen herangezogen, die sich bei der Sublimation und bei raschem Erstarren einer Schmelze im unterkühlten Zustand beobachten lassen. Es handelt sich dabei insbesondere um das Auftreten polymorpher Modifikationen, deren Schmelzpunkte und gegenseitige Beziehungen von charakteristischer Bedeutung sind. Die Zahl der bei einer Reihe organischer Substanzen weiter unten beschriebenen Modifikationen ist nicht als eine endgültige aufzufassen, da bei den vorliegenden Untersuchungen nicht alle für die Herstellung instabiler Modifikationen in Frage kommenden Möglichkeiten ausgeschöpft wurden. Diesbezüglich sei auf frühere Arbeiten und die darin angegebene Literatur verwiesen[2].

Die Bedeutung der polymorphen Modifikationen liegt einerseits in der eingehenden Charakterisierung einer organischen Verbindung und anderseits in der Art ihrer isomorphen Beziehungen zu den Modifikationen chemisch verwandter Stoffe. In der Regel sind die Stabilitätsverhältnisse der strukturverwandten Formen innerhalb der Modifikationsreihen chemisch verwandter Stoffe nicht dieselben. Nicht selten besteht der höchste, durch lückenlose Mischbarkeit zum Ausdruck kommende Verwandtschaftsgrad zwischen der stabilen Form eines Stoffes und einer instabilen des anderen oder *nur* innerhalb instabiler Modifikationen[3]. Bei den vorliegenden Untersuchungen konnte z. B. bei 4-Chlor- und 4-Methylbrenzcatechin lückenlose Mischbarkeit nur zwischen je einer instabilen Form der beiden Stoffe beobachtet werden, worüber später eingehend berichtet werden soll.

Zur Bezeichnung der Modifikationen werden wie üblich die römischen Ziffern in der Weise benützt, daß die Modifikation mit dem höchsten

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

Schmelzpunkt, unabhängig von ihrem Beständigkeitsverhalten bei Raumtemperatur, als die stabile mit I und die weiteren Modifikationen nach sinkenden Schmelzpunkten mit den steigenden römischen Ziffern belegt werden.

Die Schmelzpunktbestimmung an instabilen Modifikationen gelingt in vielen Fällen ohne besondere Maßnahmen, und zwar dann, wenn die instabile Form beim Erstarren allein auftritt oder wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit so gering ist, daß der Schmelzpunkt der instabilen Form auch in Anwesenheit einer stabileren in Erscheinung treten kann. Einfache Maßnahmen zur Isolierung instabiler Formen sind einerseits die Verwendung vieler kleiner Schmelztropfen an Stelle eines zusammenhängenden Kristallfilms und anderseits das Loslösen des Deckglases von dem entstandenen Kristallisat, wodurch Teile der instabilen Modifikation aus dem Verband gerissen und isoliert erhitzt werden können. Die Notwendigkeit einer oder der anderen Maßnahme wird bei der Beschreibung der betreffenden Substanz hervorgehoben.

Einige der untersuchten Stoffe zeigten enantiotropes Verhalten ihrer Modifikationen. Der reversible Umwandlungsvorgang ist in der Tabelle 1 durch entsprechende Pfeile zum Ausdruck gebracht. Die Umwandlungstemperaturen sind in den meisten Fällen nur annähernd anzugeben, da die Umwandlungsgeschwindigkeiten in der Regel nur sehr gering sind und insbesondere im Bereich des Umwandlungspunktes ein größeres Temperaturintervall mit indifferentem Verhalten zu beobachten ist.

Zur weiteren Charakterisierung der Modifikationen wurden mit Hilfe eines geeigneten Polarisationsmikroskops Untersuchungen über das Kristallsystem vorgenommen und einige kristalloptische Eigenschaften ermittelt, soweit sie für die hier verfolgten Erfordernisse dienlich erscheinen. Die für diese Untersuchungen notwendigen Einkristalle wurden entweder durch Sublimation oder durch Umkristallisieren hergestellt. Beim Umkristallisieren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, nicht trockene, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Kristalle zu verwenden, sondern, unter Verwendung schwer oder nicht verdunstender Lösungsmittel, Kristalle, die noch von Mutterlauge umgeben sind. Zur Verwendung kamen Glycerin oder Paraffinöl, jenes häufig mit Wasser oder Alkohol, dieses mit Xylol gemischt. Das betreffende Lösungsmittel wird nach Loslösen des Deckglases und Ersetzen durch ein neues eingebracht, das Präparat vorsichtig am Heiztisch erwärmt und der Lösungsvorgang kontrolliert. Bei Übertragen des Präparates auf das kalte Polarisationsmikroskop wachsen die Kristallreste meist zu schönen Einkristallen heran, die in dem nicht verdunstenden Lösungsmittel isoliert liegen bleiben, so daß ungehindert Winkelmessungen und konoskopische Untersuchungen vorgenommen werden können. Außerdem sind in den leicht viskosen Lösungsmitteln auch Lagekontrollen durch Rollen der Kristalle möglich. Bei enantiotropen Modifikationen gelingt die Her-

stellung guter Einkristalle der bei Raumtemperatur beständigen Form in einfacher Weise durch Behandeln eines Kristallfilms der bei Raumtemperatur unbeständigen Formen mit einem Lösungsmittel. Während insbesondere bei leichtem Erwärmen die unbeständigen Modifikationen in Lösung gehen, scheiden sich in der Regel schöne Einkristalle der Tieftemperaturform aus.

Tabelle 1

Substanz	Schmelzpunkt und Kristallsystem			
m-Aminobenzonitril ...	I 53 rhombisch	II 48 $\rightleftarrows$ rhombisch	III 46 rhombisch	
Salicylaldoxim	I 57,5 rhombisch	II 50 rhombisch		
4-Methylbrenzcatechin	I 65,5 monoklin	II 36 rhombisch		
2,4,6-Trinitroanisol[4] ...	I 68 monoklin	II 58 rhombisch		
Diphenylurethan.....	I 72 monoklin	II 65 rhombisch		
m-Hydroxybenzoe-säuremethylester....	I 71,5 rhombisch	II 69 monoklin	III 56 monoklin	IV 54 rhombisch
Formyldiphenylamin[5] .	I 73 rhombisch	II 63 rhombisch	III 42 monoklin	
Chinolinsalicylat	I 73 $\rightleftarrows$ rhombisch	II 71 $\rightleftarrows$ rhombisch ?	III 69 monoklin	
Dibromhydrozimt-säureäthylester	I 76 monoklin	II 66 monoklin	III 55 —	
4-Chlorbrenzcatechin ..	I 91 monoklin	II 61 rhombisch	III 50 rhombisch ?	
o-Toluylsäure	I 106 $\rightleftarrows$ rhombisch	II 102 monoklin	III 98 monoklin	
Cyanacetamid	I 120 $\rightleftarrows$ rhombisch	II 118 $\rightleftarrows$ triklin	III 114 monoklin	
Cinnamylbenzylcyanid	I 121 monoklin	II 107 monoklin	III 91 monoklin	
Acetylphenylhydrazin[6]	I 130 $\rightleftarrows$ monoklin	II 129 $\rightleftarrows$ rhombisch	III 114 rhombisch	IV 103 rhombisch
Cotoin	I 130—131 monoklin	II 120—121 monoklin	III 115—116 rhombisch	

Experimenteller Teil

Die im folgenden bei den einzelnen Substanzen angegebenen Kristallisationserscheinungen beziehen sich auf die übliche Arbeitsweise des Erstarrenlassens der zwischen Objektträger und Deckglas zu einem flüssigen Film geschmolzenen Substanz auf einem Metallblock bei Raumtemperatur. In den Fällen, in denen dabei die Kristallisation ausblieb, wurden die Präparate entweder nachträglich wieder erwärmt oder bei einer bestimmten, jeweils angegebenen Temperatur der Kristallisation überlassen.

m-Aminobenzonitril: Zunächst kristallisieren meist flächenartige oder stengelige Aggregate (Aggr.) von IV (gegebenenfalls erst durch Druck auf das Deckglas), die sich rasch zu körnigen oder mosaikartigen Aggr. der Mod. III umwandeln: Häufig daneben stengelige Kristalle von II mit niedrigen Interferenzfarben (Intfb.). Seltener stabile stengelige Aggr. mit höheren Intfb. II und III sind enantiotrop, Umwandlungspunkt (Up.) zirka 30°.
I 53°: Aus Paraffinöl (Par.) + Xylol rhombische, gerade abgeschnittene oder zugespitzte Prismen mit querliegender Achsenebene (A. E.), optischer Charakter positiv (opt. pos.), Dispersion der Achsen (Dis.) $r > v$.
II 48° bildet rhombische Stengel mit polarem Charakter, A. E. quer, Dis. $r > v$. II geht bei Raumtemperatur (R. T.) langsam in großflächige Aggr. von III über. Up. zirka 30°.
III 46°: Rhombische Blättchen (häufig Dreiecke) und Prismen, vermutlich bisphenoidische Kristallklasse. A. E. in Prismen quer, optischer Charakter negativ (opt. neg.). Häufig Zwillingsbildungen.

Salicylaldoxim: Zunächst derbstengelige Aggr. von III, die sich sofort in ein Mosaik der stabilen Form I umwandeln. Daneben II in derben Stengeln mit niedrigen Intfb. Von III lassen sich weder Schmelzpunkt noch die optischen Eigenschaften erfassen. Einkristalle aus wäßrigem Glycerin.
I 57,5°: Rhombische Kristalle in sechseckigen Blättchen oder Prismen mit rechteckigem oder sechseckigem Umriß. Alle drei Hauptlagen zeigen gerade Auslöschung und bisymmetrische Achsenbilder. Es wurden jedoch Flächenkombinationen beobachtet, die auf das Vorhandensein nur einer Symmetrieebene (S. E.) hinweisen bei dimetrischem Charakter der *b*-Achse, so daß es sich möglicherweise nur um pseudorhombische Symmetrie handelt. A. E. in der Halbierenden des stumpfen Winkels (115°) der sechseckigen Blättchen, opt. neg.
II 50°: Rhombische Stengel mit rautenförmigem oder sechseckigem Querschnitt, meist Lagen auf Prismenflächen. A. E. quer, opt. neg. Schmelzpunkt nur im kleinen Tropfen bestimmbar.

4-Methylbrenzcatechin: In der Regel ausschließlich II in feinfaserigen Sphärolithen, seltener I in blättrigen Aggr. mit niedrigen Intfb.
I 65,5°: Monokline Blättchen mit rechteckigem Umriß und exzentrischem Austritt einer opt. Achse. A. E. in der S. E., opt. pos.
II 36°: Lange, dünne rhombische Nadeln, A. E. längs, opt. pos.

2,4,6-Trinitroanisol: Primär fast nur II in derben Strahlen. Seltener derbe Prismen der stabilen Form.
I 68°: Monoklin[4]. Aus Essigester Prismen oder rautenförmige Platten. S. E. im spitzen Winkel der Rauten (68°). A. E. senkrecht zur S. E. I. Bis. ist *b*-Achse, opt. neg.

II 58°: Rhombisch. Meist viereckige Platten, Kantenwinkel 90°, aber symmetrische Auslöschung und Austritt der opt. Normale (opt. N.), daneben Prismen mit I. Bisektrix (Bis.), opt. neg.

Diphenylurethan: Meist nur II in breitstengeligen Aggr., seltener I in Stengeln mit niedrigen Intfb.
I 72°: Monoklin, aus Par. + Xylol nach der *b*-Achse gestreckte Prismen mit rautenförmigem Querschnitt ($\beta = 92°$), Auslöschungsschiefe auf (010) 10°. Auf den meist sechseckigen Blättchen nach (001) Austritt der I. Bis., opt. neg.
II 65°: Rhombisch, Stengel mit sechseckigem Querschnitt, A. E. quer, A. W. sehr klein, das Öffnen der Achsenbalken in 45°-Stellung eben erkennbar, opt. pos.

m-Hydroxybenzoesäure-methylester. Am häufigsten Sphärolithe von I durchsetzt von Sektoren von IV, die sich anschließend in I umwandeln. Weniger oft II in Sphärolithen mit mehr oder weniger gebogenen Strahlen. Ferner III in linsenartigen Einkristallen oder Strahlenbüscheln. Der Schmelzpunkt von II kann neben I bestimmt werden, F. III nur im kleinen Tropfen, F. IV nur bei raschem Erhitzen.
I 71,5°: Rhombisch. Aus Glycerin rechteckige Blättchen oder zugespitzte Prismen. A. E. in der Längsrichtung, opt. neg. Die Prismen senkrecht zur opt. N. zeigen Flächenkombinationen im Sinn eines Bisphenoids.
II 69°: Monoklin. Einkristalle mit Sicherheit nur in Präparaten ohne I durch Einwirkenlassen eines Tropfens Glycerin + Alk. vom Rand des Deckglases her (Deckglas nur zum Teil loslösen, weil leicht löslich). Dabei hauptsächlich Rhomboide oder Sechsecke auf (010) mit geringer Auslöschungsschiefe von 5° und Austritt der II. Bis. Kristalle mit I. Bis. leistenförmig. A. E. quer, A. W. sehr klein, opt. neg.
III 56°: Monokline, nach der *b*-Achse gestreckte Prismen mit sechseckigem Umriß. A. E. in der S. E., auf (100) I. Bis., opt. neg.
IV 54°: Aus Alkohol bisymmetrische Sechsecke mit bisymmetrischem Achsenbild etwa wie op. N. Vermutlich rhombisch, Untersuchung durch Unbeständigkeit erschwert.

Formyldiphenylamin: Häufig stabile Sphärolithe mit verästelten Strahlen und düsteren Intfb. (grau, bräunlich, stahlblau). Daneben oft gefiederte stengelige Sphärolithe von II mit höheren Intfb. Seltener III in derbstengeligen Strahlenbüscheln. F. II und F. III nur im kleinen Tropfen möglich.
I 73°: Rhombisch[5]. Aus Glycerin + etwas Alkohol Prismen mit rechteckigem oder sechseckigem Umriß. A. E. quer, opt. pos. Stärkere Dis. $r > v$. Häufig Prismenlagen mit Austritt einer Achse, wegen Dis. düstere Intfb. Die untersuchte Handelssubstanz bestand aus Prismen mit längsliegender A. E. Restkristalle davon wachsen aus der Schmelze seitlich zu Stengeln aus, in denen dann die A. E. quer zu liegen kommt.
II 63°: Rhombische Prismen mit sechs- oder achteckigem Umriß, A. E. längs, opt. pos. Geringe Dis. $r > v$.
III 42°: Monoklin. Nach der *b*-Achse gestreckte Stengel, A. E. in S. E., opt. pos. I. Bis. auf (100) wenig, aber deutlich exzentrisch. Geringe Dis. $r > v$.

Chinolinsalicylat: Meist alle drei Modifikationen nebeneinander, morphologisch leicht zu unterscheiden: I bildet große, rechteckige oder poly-

gonal begrenzte Kristallpakete aus flächenartigen Kristallen, II verfilzt-stengelige Sphärolithe, weniger rasch wachsend als I, III langsam wachsende Rosetten. Alle drei enantiotrop, III bei R. T. die beständigste Form. Die Umwandlungspunkte sind wegen geringer Umwandlungsgeschwindigkeit nur annäherungsweise anzugeben. I $\rightleftarrows$ II zirka 60°, I $\rightleftarrows$ III zirka 65°, II $\rightleftarrows$ III 68°.

I 73°: Rhombisch. Aus Par. + Xylol Rauten (75°) mit symmetrischer Auslöschung und Spaltrissen in der Symmetrale des spitzen Winkels (seltener Rechtecke derselben Lage) mit der II. Bis. senkrecht zu den Spaltrissen. Austritt der I. Bis. auf sechseckigen oder linsenförmigen Kristallen. A. E. quer, opt. neg.

II 71° bildet dünne Bänder, die aus Lösungen (Wasser oder Par. + + Xylol) fasergedrillt wachsen, später meist „Perlenschnüre". Vermutlich rhombisch.

III 69°: Monoklin. Einkristalle am besten durch Behandeln von aus der Schmelze kristallisiertem I oder II mit Wasser (oder Par. + Xylol) bei etwa 40°. Kristalle auf (001) dicke Rauten mit symmetrischer Auslöschung und nahezu senkrechtem Austritt der I. Bis., A. E. senkrecht zur S. E., opt. neg.

Dibromhydrozimtsäure-äthylester: Meist Sphärolithe von I, teils faserig, teils breitstrahlig, daneben häufig II in derbstengeligen Aggr. mit höherer Intfb. als I; seltener III in langsam wachsenden rosettenartigen Sphärolithen.

I 76°: Monoklin. Aus Par. + Xylol sechsseitige Prismen der Lagen (001) und (100). Rhomboide und Sechsecke auf (010). A. E. in S. E., opt. neg. Die Kristalle auf (001) und (100) zeigen Zwillings-Felderstellung, vermutlich mimetisch monoklin.

II 66°: Monokline Säulchen, begrenzt von dem Vertikalprisma und dem Basispinakoid, II. Bis. ist *b*-Achse. Auf einem Querprisma nahezu senkrechter Austritt der I. Bis., opt. neg.

III 55°: Schmelzpunkt nur an frischen Präparaten und bei raschem Erhitzen im kleinen Tropfen möglich. Induziert fast immer I und wandelt sich beim Erwärmen rasch um.

4-Chlorbrenzcatechin: Meist alle drei Modifikationen nebeneinander, I derbstengelige, II feinfaserige Sphärolithe, beide mit höheren Intfb., III feinfaserige Sphärolithe mit sehr niedrigen Intfb.

I 91°: Monoklin. Aus Glycerin Spindeln oder breite Schuppen mit polarem Charakter, Neigung zu symmetrischer Überlagerung.

II 61°: Rhombische Nadeln. Diese Modifikation ist mit II von 4-Methylbrenzcatechin lückenlos mischbar mit einem Maximum bei 68°.

III 50°: Feine, gerade auslöschende Nadeln, vermutlich rhombisch.

o-Toluylsäure: Meist I in verflochten-faserigen Sphärolithen. Legt man beim Abkühlen gleichzeitig einen kleinen Metallwürfel auf das Deckglas, dann derbe Kristalle von II. Seltener III in stengeligen Aggr. Bei 80° sublimieren alle drei Formen: I lange, geriefte Stengel, II und III dachförmig begrenzte Prismen und Rhomboide. Rhomboide II zeigen opt. N., Rhomboide III Austritt der I. Bis. Im Sublimat Schmelzpunkte hintereinander bestimmbar. I und II enantiotrop, Up. zirka 70°. Handelssubstanz enthält I und II.

I 106°: Rhombisch. Aus Paraffin lange, flache Stengel mit Neigung zur Faserung. Querschnitt sechseckig, A. E. längs, opt. neg.

II 102°: Monoklin. Aus Par. sechsseitige Prismen und Rhomboide. Prismen auf (100) mit A. E. längs und exzentrischem Austritt einer opt. Achse, opt. pos. Rhomboide nach (010) zeigen opt. N.
III 98°: Monoklin. Sublimiert bei 80° in vierseitigen (Vertikalprisma), meist steil zugespitzten Prismen. Auf den Rhomboiden nach (010) I. Bis., opt. neg.

Cyanacetamid: Meist I und II nebeneinander. I breitstengelige bis flächenartige Aggr. mit vielen parallelen, teils schiefen Spaltrissen. II derbstengelig mit schiefen Spaltrissen und niedrigen Intfb. III bildet sich bald aus I bei R. T. Enantiotrop, I ist bei R. T. am unbeständigsten, III am beständigsten. Up. I $\rightleftarrows$ II 78°, Up. I $\rightleftarrows$ III 75°, Up. II $\rightleftarrows$ III 62°.
I 120°: Rhombisch. Bei der Sublimation alle drei Hauptlagen. Vollkommene Spaltbarkeit nach einem Pinakoid, A. E. senkrecht zu Spaltenebene opt. neg., Dis. $r < v$.
II 118°: Triklin. Aus Glycerin oder beim Sublimieren schiefwinkelige Parallelepipede. Auf einer Hauptfläche schiefe Auslöschung von 28° und bisymmetrisches Achsenbild der I. Bis., opt. neg. Daneben Rhomboide mit Kantenwinkel 45° und gerader Auslöschung nach der kurzen Kante. Mod. II wandelt bei R. T. I mit fortschreitender Front um, sofern nicht I bereits in ein Aggr. gleichorientierter Kristalle von III zerfallen ist. Die Umwandlung von II in die bei R. T. beständigere Form III geht sehr langsam vor sich.
III 114°: Monoklin. Einkristalle durch Behandeln von I oder II mit Wasser oder Glycerin. Dabei dicke, sechseckige Platten, Prismen und Rhomboide. A. E. quer zur S. E., A. W. kleiner als bei II, opt. neg. Zwillingsbildungen häufig.

Cinnamylbenzylcyanid: Meist nur III in Garben und verfilzt-stengeligen Sphärolithen. Während des Erwärmens ab etwa 60° häufig Blättersterne von II, später oft I in blättrigen Aggr.
I 121°: Monoklin. Aus Par. + Xylol sechseckige Blättchen oder ovale Scheiben mit exzentrischem Austritt der I. Bis. A. E. quer zur S. E., opt. pos. Dis. $r > v$.
II 107°: Monoklin. Aus Par. + Xylol Rauten mit symmetrischer Auslöschung, Spaltrisse halbieren stumpfen Winkel. A. E. senkrecht zur S. E., vermutlich opt. pos.
III 91°: Monoklin. Lange, meist sechsseitige Stengel, II. Bis. ist b-Achse, opt. pos., Dis. $r > v$.

Acetylphenylhydrazin: Erstarrt bei R. T. nach einiger Zeit kleinkristallin. Bei 60° (ohne vorausgegangenes Abkühlen auf R. T.) meist I, II und IV, seltener III. Mod. I bildet etwa rechteckige Kristallaggr., II feinstengelige, rasch wachsende Sphärolithe. IV sehr langsam wachsende Rauten und Rosetten, III feinstrahlige Sphärolithe. Die Mod. I, II und III sind enantiotrop, Up. I $\rightleftarrows$ II um 120°, Up. II $\rightleftarrows$ III um 90°.
I 130°: Monoklin. Lange Prismen, II. Bis. ist b-Achse, opt. neg.
II 129°: Rhombisch. Einkristalle durch Behandeln von I mit Alkohol oder Essigester. Dabei dicke, rautenförmige oder sechseckige Platten und Prismen. Auf Rauten (98°) symmetrische Auslöschung und A. E. in der Halbierenden des stumpfen Winkels. Austritt der II. Bis., opt. neg. F. II ist neben I bestimmbar.
III 114°: Rhombisch. Einkristalle wie II zu erhalten, treten meist später auf. Flache, dachförmig begrenzte oder gerade angeschnittene

Stengel, A. E. längs, opt. pos. III ist bei R. T. die beständigste Form und wandelt nach längerer Zeit die anderen Mod. um.
IV 103°: Rhombisch[6]. Kristallisiert hauptsächlich aus der Schmelze, wenn das Präparat zuerst auf R. T. abgekühlt und dann bei 60° aufgelegt wird. Bildet dabei Rauten mit dem Austritt der II. Bis. in der Halbierenden des spitzen Winkels, opt. neg. IV wandelt sich bald in II um. F. IV nur im kleinen Tropfen bestimmbar.

Cotoin: Bei R. T. keine Kristallisation. Bei 100° meist nur derbstengelige Sphärolithe von II, seltener III in viereckigen Platten. I in der Regel erst durch Impfen, kristallisiert dann feinstengelig.
I 130 bis 131°: Monoklin. Aus Par. + Xylol derbe Prismen, I. Bis. ist *b*-Achse, opt. pos.
II 120 bis 121°: Monoklin. Aus Par. + Xylol lange, dachartig begrenzte Stengel. Auf (100) wenig exzentrischer Austritt der I. Bis., opt. neg.
III 115 bis 116°: Rhombisch. Kristallisiert aus der Schmelze in allen drei Hauptlagen in Rechtecken, opt. neg.

Zusammenfassung

Bei einer Reihe organischer Verbindungen wurden zwei oder mehrere polymorphe Modifikationen festgestellt, ihre Schmelzpunkte, Kristallsysteme und einige kristalloptische Eigenschaften ermittelt.

Summary

Two or more polymorphic modifications were found in a number of organic compounds. Their melting points, crystal systems and several crystal-optical properties were determined.

Résumé

On a établi, pour une série de composés organiques, l'existence de deux ou plusieurs formes polymorphes, et, déterminé leurs points de fusion, leurs systèmes cristallins et quelques propriétés cristallo-optiques.

Literatur

[1] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Thermomikromethoden. Innsbruck: Wagner. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1954.
[2] *A. Kofler*, Mikrochem. **34**, 15 (1948).
[3] *A. Kofler*, Z. Elektrochem. **50**, 104 (1944).
[4] *P. Groth*, Chemische Kristallographie, Bd. IV. Leipzig: Engelmann. 1917. S. 126.
[5] *P. Groth*, Chemische Kristallographie, Bd. V. Leipzig: Engelmann. 1919. S. 51.
[6] *P. Groth*, Chemische Kristallographie, Bd. IV. Leipzig: Engelmann. 1917. S. 284.

Département de Chimie Analytique du C. S. I. C. Madrid, Espagne

Microdétermination du zinc par chromatographie-colorimétrie*

Par

F. Burriel-Martí et **R. Gallego Andreu**

(Reçu le 6 mai 1960)

La plupart des méthodes proposées pour le dosage colorimétrique de quantités de zinc de l'ordre du microgramme, se basent sur la formation de complexes colorés, de zinc-dithizone à p_H alcalin, essayant d'éliminer les interférences d'autres eléments moyennant l'addition de divers agents générateurs de complexes et régulateurs du p_H. *Holmes*[1] extrait premièrement le cuivre à $p_H = 3$ et après, il extrait le zinc en milieu alcalin; par contre, *Hibbard*[2] montre que le zinc peut être extrait à partir de $p_H = 3$; cette séparation ne peut donc pas être quantitative; il propose de laver l'extrait obtenu à ce p_H avec de l'acide chlorhydrique 0,01 *N* pour récupérer le zinc; de toutes façons, la séparation n'arrive pas à être complète. *Sherman* et *Mc Hargue*[3], décrivent une méthode semblable à la précédente et disent que le temps nécessaire pour la récupération totale du zinc avec l'acide chlorhydrique 0,01 *N* est plus long que le temps donné par d'autres auteurs. *Sandell*[4] propose de faire une première extraction avec de la dithizone à $p_H = 8{,}5$; il lave l'extrait avec l'acide chlorhydrique 0,01 *N*; il porte la phase aqueuse à $p_H = 4{,}3$; il extrait de nouveau avec de la dithizone et détermine le zinc par colorimétrie. Il propose comme générateurs de complexes qui évitent l'interférence du plomb, l'iodure potassique ou le thiosulphate sodique; il signale qu'à $p_H = 4$—4,5, la réaction du zinc avec la dithizone est lente et pas tout à fait complète. Le même auteur[5] recommande le thiosulphate sodique pour éliminer l'interférence du cuivre et indique que la présence d'une grande quantité de thiosulphate réduit la sensibilité de la méthode. *Snell* signale que l'on peut utiliser le diéthyldithiocarbamate sodique pour éviter les interférences, quoique la sensibilité soit atténuée parce que le

* Dédié à l'occasion du 100me anniversaire de la naissance de *Friedrich Emich*.

réactif forme un complexe avec le zinc. *Cowling* et *Miller*[6] proposent une méthode basée sur l'extraction avec la dithizone en présence de diéthyldithiocarbamate sodique quoique reconnaissant que l'extraction n'est pas complète.

La détermination colorimétrique du zinc avec la dithizone donne de très bons résultats lorsqu'il s'agit d'une solution qui contient seulement du zinc; mais les résultats sont incertains en présence d'autres métaux, spécialement du cuivre, et aucune des méthodes proposées n'élimine ces interférences d'une manière satisfaisante. Dans ce travail, nous proposons une méthode chromatographique avec laquelle on atteint la séparation totale du zinc, ce qui permet la détermination colorimétrique correcte avec la dithizone.

Partie expérimentelle

Confrontation des méthodes proposées

Tous les essais ont été réalisés avec une solution-mère contenant 100 μg Zn/ml, préparée à partir de sulfate. L'eau est bidistillée dans un appareil de verre pyrex. L'acide chlorhydrique et l'ammoniaque de qualité pour analyse, sont distillés dans le pyrex. Les dissolutions salines et les mélanges tampons, sont purifiés par un traitement avec une dissolution de dithizone dans le tétrachlorure de carbone.

Nous avons essayé plusieurs fois les méthodes citées dans la partie bibliographique et nous avons obtenu des résultats bons et concordants quand il s'agissait de la dissolution pure de zinc et l'extraction à la dithizone se faisait à $p_H = 8$, mais nous n'avons pas réussi à reproduire ces résultats quand la dissolution contenait, en plus, de petites quantités de cuivre; tous les agents producteurs de complexes essayés, ayant été inefficaces, ainsi que la séparation à différents p_H, telle qu'on l'a décrite dans la littérature.

Séparation chromatographique

Après une série d'essais préliminaires on a adopté, comme étant la plus convenable, la chromatographie descendante sur papier Whatman n° 1 et comme dissolvant le mélange de butanol et acide chlorhydrique 2 *N* à parties égales en agitant le tout dans une ampoule à décantation et en utilisant la partie supérieure comme dissolvant et la couche inférieure pour saturer l'atmosphère de l'appareil. Ce mélange met huit heures à parcourer 25 cm de papier. Comme récipients chromatographiques nous avons utilisé des cylindres de 5 l, de capacité dans lesquels nous placions un support en verre pour soutenir la cuvette en verre pyrex dans laquelle nous introduisons le dissolvant et le bout de la bande de papier, fermant le tout avec un bouchon de liège.

On coupe des bandes de papier de 4×28 cm, et à une distance de 6,5 cm du bord on dépose, avec une micropipette de 0,1 ml, la tache initial en petites portions, en sèchant chaque fois avec la lampe à rayons infrarouges de façon que la tache n'ait pas un diamètre supérieur à 8 mm. Les bandes préparées sont mises en place et on laisse descendre le dissolvant jusqu'à un cm du bord inférieur (à peu près pendant huit heures). Quand cette opération est terminée, on sort les bandes et on laisse sécher en position inverse à celle qu'ils avaient dans la cuve et en utilisant un ventilateur pour accélérer ce processus; finalement, on les garde dans l'étuve à 60° pendant une heure.

Nous avons essayé comme révélateurs, les vapeurs d'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, la solution de ferrocyanure potassique et la dissolution de dithizone dans le tétrachlorure de carbone au $^{0,01}/_{100}$ ce dernier étant le plus convenable pour former des composés colorés avec de nombreux cations.

En opérant dans les conditions indiquées, nous avons obtenu les résultats suivants:

Zinc: Revelé avec dithizone. Tache visible à partir de 1 μg, $R_f = 0{,}75$.

Cuivre: Révélé avec dithizone. Séparation complète et nette du zinc avec des quantités jusqu'à 150 μg de Cu et 5 de Zn, $R_f = 0{,}24$.

Fer: Tache jaune avec la dithizone et bleue avec le ferrocyanure. Séparation complète et nette du zinc avec des quantités de 150 μg de Fe et 5 de Zn, $R_f = 0{,}20$.

Manganèse: Révélé avec la soude et la benzidine. Se sépare complètement du zinc en quantités du microgramme pour 5 de zinc, $R_f = 0{,}10$.

Cobalt: En sortant la bande de l'étuve on observe une tache bleue qui devient rose en refroidissant. Il se sépare complètement du zinc en quantités de 25 μg de Co et 5 de Zn, $R_f = 0{,}08$.

Titane: Reste sous forme de tache jaune au point initial, quantité 25 μg.

Nickel: Révélé avec la dithizone, tache de couleur jaune-violette. Séparation complète de 25 μg de Ni et 5 μg de Zn, $R_f = 0{,}05$.

Chrome: Reste sous forme de tache verte au point initial.

Plomb: Au point initial il se forme du chlorure de plomb et après avoir fait passer le dissolvant et avoir révélé avec la dithizone, on observe une comète. La séparation du zinc est complète.

Essais à blanc: Malgré toutes les précautions prises et la purification de tous les réactifs, il apparaît toujours une petite tache de zinc.

En vue des résultats observés pour les essais à blanc, nous avons decidé de procéder à une purification du papier et nous avons essayé comme liquide de lavage l'acide chlorhydrique 2 N, la dissolution alcoolique à 1% d'oxine et la dissolution aqueuse a 1% d'EDTA, ce dernier étant celui qui nous a donné le meilleur résultat, puisque le traitement à l'acide chlorhydrique altère de façon sensible les qualités du papier.

La technique que nous recommandons est la suivante:

La bande de papier convenablement enroulée est introduite dans un petit tube à essais que l'on remplit de solution EDTA et maintient pendant dix minutes en agitation périodique avec une baguette en verre. On décante le liquide et le remplace par de l'eau, on répète cette opération 4 ou 5 fois puis, finalement, on laisse sécher les bandes.

Extraction du zinc du papier

Pour passer le zinc de nouveau à une solution nous avons essayé le traitement avec des dissolvants organiques du dithizonate de zinc et l'extraction avec une solution aqueuse d'EDTA, l'incinération du morceau de papier qui contient le zinc et la dissolution directe de la tache avec de l'ClH 2 *N*, ce dernier étant celui qui nous a donné les meilleurs résultats.

Dans un petit tube à essais, on place un morceau de papier contenant la tache de dithizonate de zinc séparé du reste des métaux et on le traite avec 10 ml d'acide chlorhydrique 2 *N* pendant 10 minutes; on décante le liquide en le faisant passer dans une ampoule à décantation et on répète le traitement avec des quantités d'acide jusqu'à séparation totale de la tache; tous les extraits son passés à l'entonnoir.

Tableau 1

Pris	Trouvé	Différence
1	1,2	+ 0,2
5	5,5	+ 0,5
10	9,2	— 0,8
15	15	0,0
20	18,5	— 1,5
25	25,5	+ 0,5

Détermination colorimétrique

Le zinc sous forme de chlorure et isolé de tous les métaux qui peuvent interférer, est dosé par colorimétrie de son dithizonate, en l'extrayant avec une dissolution de dithizone au $^{0,01}/_{100}$ dans le tetrachlorure de carbone, en milieu légèrement ammoniacal, et en éliminant l'excès de dithizone par des lavages successifs avec une solution faible d'ammoniaque ou de sulfure de sodium et en comparant les lectures colorimétriques avec celles qui ont été obtenues en traitant de la même façon des quantités connues de Zn.

Caractéristiques de la méthode proposée

On part de quantités de liquide de 0,2 ml contenant de 1 a 25 μg de Zn. Si l'échantillon contient de l'acide sulfurique en quantité excessive, en séchant la tache il se produit une destruction partielle du papier, qui pourrait gêner la réaction. Dans la table suivante on indique quelques résultats obtenus pour le zinc en présence de quantités plus grandes des éléments cités plus haut. Les chiffres indiquent les microgrammes de zinc.

Résumé

La détermination colorimétrique de zinc avec de la dithizone est une méthode excellente quand il s'agit de dissolutions pures de zinc; mais les résultats sont douteux en présence d'autres métaux, spécialement de cuivre. Dans ce travail, nous proposons une méthode chromatographique sur papier pour la séparation totale du zinc, suivie de la dissolution de la tache et du dosage par colorimétrie avec la dithizone.

Zusammenfassung

Die kolorimetrische Bestimmung des Zinks mit Dithizon bewährt sich ausgezeichnet, sofern es sich um reine Zinklösungen handelt; in Gegenwart anderer Metalle, besonders Kupfer, sind die Resultate aber unsicher. Daher wird eine vollständige papierchromatographische Abtrennung des Zinks vorgeschlagen, dessen Chromatogrammfleck gelöst und mit Dithizon kolorimetrisch bestimmt wird.

Summary

The dithizone colorimetric method for zinc is an excellent procedure when pure solutions of zinc are being used. However, the results are doubtful in the presence of other metals, particularly copper. In this study, a paper chromatographic method is proposed for the complete separation of the zinc, followed by solution of the stain and colorimetric determination with dithizone.

Bibliographie

[1] *R. S. Homes*, Soil Science **56**, 360 (1943).
[2] *P. L. Hibbard*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 615 (1938).
[3] *G. D. Sherman* et *J. S. Mc Hargue*, J. Assoc. Off. Agric. Chemists **25**, 510 (1942).
[4] *E. B. Sandell*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 464 (1937).
[5] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. New York: Interscience. 1950.
[6] *H. Cowling* et *E. J. Miller*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 145 (1941).

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Über die Bildung aktivierter Komplexe an der Oxydationsschicht bei der Elementaranalyse*

Von

Gerald Kainz und **Heinz Horwatitsch**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Mai 1960)

Bisher ist nur wenig über die Vorgänge bekannt, die sich bei der Oxydation einer organischen Verbindung im Verbrennungsrohr abspielen. Man weiß auch wenig über die Zwischenprodukte, die bei der Oxydation entstehen. Ein Einblick in diese Vorgänge wäre aber auch vom analytischen Standpunkt aus sehr wünschenswert; denn gerade bei schwer verbrennbaren Verbindungen möchte man z. B. wissen, warum sich die betreffende Verbindung so resistent verhält. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, die Oxydationsvorgänge bei der Elementaranalyse näher zu studieren. In analytischer Hinsicht erwarteten wir uns hiervon weitere Aufschlüsse, wie man bei schwer verbrennbaren Verbindungen vorzugehen hat.

Wie wir bereits früher[1] dargelegt haben, bilden sich beim Erhitzen der organischen Probe zum Teil feste, flüssige und gasförmige Pyrolyseprodukte. Während die festen Pyrolyseprodukte im Platinschiffchen verbleiben, gelangen die flüssigen und gasförmigen Pyrolyseprodukte in die Oxydationsschicht und treten mit dieser in Wechselwirkung. In der vorliegenden Arbeit wollen wir nun die Vorgänge behandeln, die sich an der *Oxydationsschicht* abspielen.

Zu diesem Zwecke brachten wir eine Reihe von flüssigen bzw. gasförmigen Substanzen in eine Kupferoxydschicht, die auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurde und bestimmten die dabei entstehende Kohlendioxydmenge. Als Spülgas verwendeten wir Stickstoff, um die Reaktion nur auf Kupferoxyd zu beschränken. Abb. 1 zeigt das Ergebnis bei einer 2,5 cm langen Kupferoxydschicht (Korngröße des Oxyds:

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

0,30 bis 0,75 mm). Man sieht, daß von den gasförmigen Verbindungen *Kohlenmonoxyd* am leichtesten verbrennt; schon bei 200° C ist die Oxydation bei einer Spülgasgeschwindigkeit von 4 ml/min vollständig. Damit sind die verschiedentlich geäußerten Ansichten widerlegt, daß bei unvollständiger Verbrennung im austretenden Gasstrom Kohlenmonoxyd auftritt. Am schwierigsten verbrennt *Methan*; zur quantitativen Oxydation ist eine Mindesttemperatur von 830° C nötig. Diese Temperatur erniedrigt sich auf 740° C, wenn man die Kupferoxydschicht auf 15 cm verlängert (*Kainz* und *Horwatitsch*[2]).

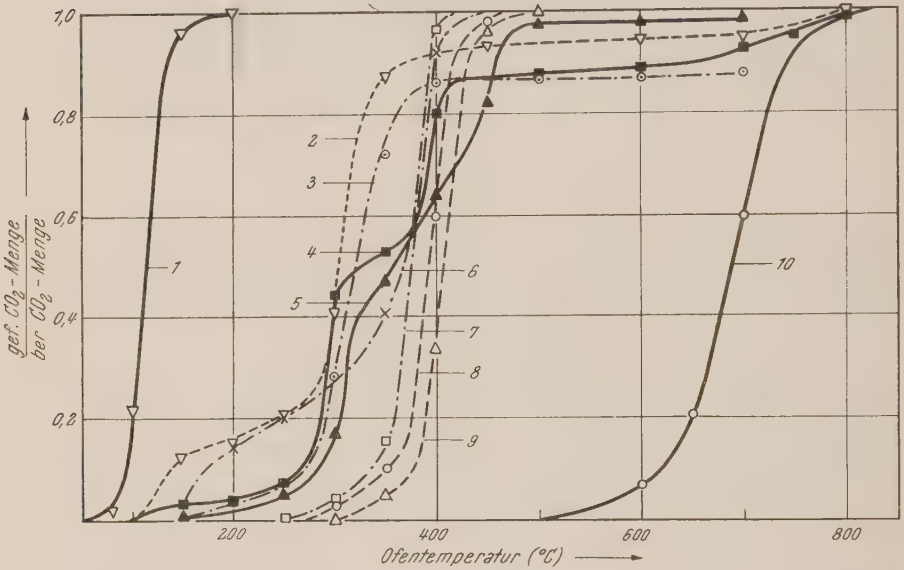


Abb. 1. Verbrennungskurven verschiedener Verbindungen (Kupferoxyd, 2,5-cm-Schicht). *1* Kohlenmonoxyd, *2* Essigsäure, *3* Acetylen, *4* Paraffin, *5* Äthylen, *6* Benzoesäure, *7* Xylol, *8* Toluol, *9* Benzol, *10* Methan

Wesentlich leichter werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe oxydiert. So erfordert *Benzol* 500, *Toluol* 470 und *Xylol* 420° C. Man kann daraus ersehen, daß homologe Verbindungen um so leichter oxydiert werden, je höher ihr Siedepunkt ist. Bei Substanzen verschiedener Konstitution ist jedoch der Siedepunkt keineswegs ein Kriterium für die Oxydierbarkeit. Dies geht z. B. aus einem Vergleich der Gase Methan, Äthylen und Kohlenmonoxyd hervor. Ihre Siedepunkte betragen: —162, —102 und —191° C; die zu ihrer Oxydation erforderlichen Mindesttemperaturen sind: 830, 500 (für 97% Oxydation) und 200° C.

Während wir bei den bisher erwähnten Verbindungen einheitliche S-Kurven (mit etwas unterschiedlicher Neigung) erhielten, beobachteten

wir bei *Paraffin* mehrere Stufen: die erste Stufe beginnt bei 250° C und wird ab 300° C wieder flacher; dann folgt zwischen 350 und 400° C eine zweite S-Kurve; eine dritte ist zwischen 600 und 830° C feststellbar. Diese S-Kurven können verschiedenen Pyrolyseprodukten zugeordnet werden, die innerhalb der Oxydationsschicht auftreten. Wir haben das bei 500° C noch beständige Pyrolyseprodukt gaschromatographisch untersucht und als Methan identifizieren können.

Auch bei der Verbrennung der *Benzoesäure* sind mehrere Etappen erkennbar. Bei 200° C beträgt die Kohlendioxydmenge 14% des Sollwertes, das ist $^1/_7$ der zu erwartenden Kohlenstoffmenge. Es ist wahrscheinlich, daß diese Kohlendioxydmenge zur Hauptsache von der Carboxylgruppe stammt. Der verbleibende Rest wird dann bei 450° C quantitativ oxydiert. Ein ähnliches Verhalten zeigt *Essigsäure*. Man findet bei 200° C etwa 15% Kohlendioxyd (bezogen auf den Sollwert), das wahrscheinlich durch Decarboxylierung der Säure an Kupferoxyd entsteht. Zwischen 275 und 350° C steigt die Verbrennungskurve stark an, erreicht jedoch nicht den 100%-Wert. Erst bei 830° C ist die Oxydation vollständig. Auch in diesem Falle konnten wir bei 500° C ein Gas isolieren, das sich bei chromatographischer Prüfung als Methan erwies.

Ein eigentümliches Verhalten weist *Acetylen* auf. Dieses verbrennt bis 400° C zu nahezu 80%, dann biegt die Kurve um. Im Verbrennungsrohr war in diesem Falle vor der Kupferoxydschicht feinverteilte Kohle zu beobachten. Da das Spülgas primär keinen Sauerstoff enthielt, so konnte die Kohle nicht verbrannt werden.

Bei *Äthylen* sind zwei Stufen erkennbar. Zunächst verhält es sich ähnlich wie Acetylen, verbrennt jedoch etwas schlechter. Dann folgt eine zweite Stufe, die bei 500° C 97% des Sollwertes erreicht. Wir konnten nachweisen, daß das Defizit ober 500° C durch Kohleabscheidung hervorgerufen wird.

Diese Versuche zeigen, daß die Verbrennung über verschiedene Bruchstücke verläuft, die oft wesentlich schwerer verbrennbar sind als das Ausgangsprodukt. Das resistenteste Bruchstück hiervon ist Methan. Weiters ist ersichtlich, daß der Siedepunkt einer Substanz nur selten ein maßgebliches Kriterium für die Verbrennbarkeit einer Verbindung darstellt.

In diesem Zusammenhange taucht die Frage auf, warum Methan im Vergleich zu anderen Verbindungen so schlecht verbrennt. Die Versuche mit Benzol, Toluol und Xylol legten nun die Vermutung nahe, daß die organischen Verbindungen bei ihrem Durchgang durch das Verbrennungsrohr vorübergehend an Kupferoxyd adsorbiert werden. Durch die verschiedene Verweilzeit der einzelnen Moleküle am Kupferoxyd würde dann — zusammen mit anderen Einflüssen — eine verschiedene Verbrennbarkeit resultieren.

Um diese Annahme zu überprüfen, schalteten wir das *Verbrennungsrohr als Chromatographiesäule* in einen Gaschromatographen und bestimmten die Retentionszeiten der einzelnen Gase. Abb. 2 zeigt, daß Methan tatsächlich am wenigsten zurückgehalten wird und daher als erstes Gas wieder austritt, während CO, C_2H_4 und C_2H_2 eindeutig größere Retentionszeiten aufweisen. Es dürfte allerdings auch der Durchgang von Methan etwas verzögert werden, wie man unter Berücksichtigung des freien Volumens der Oxydschicht berechnen kann, doch ist die

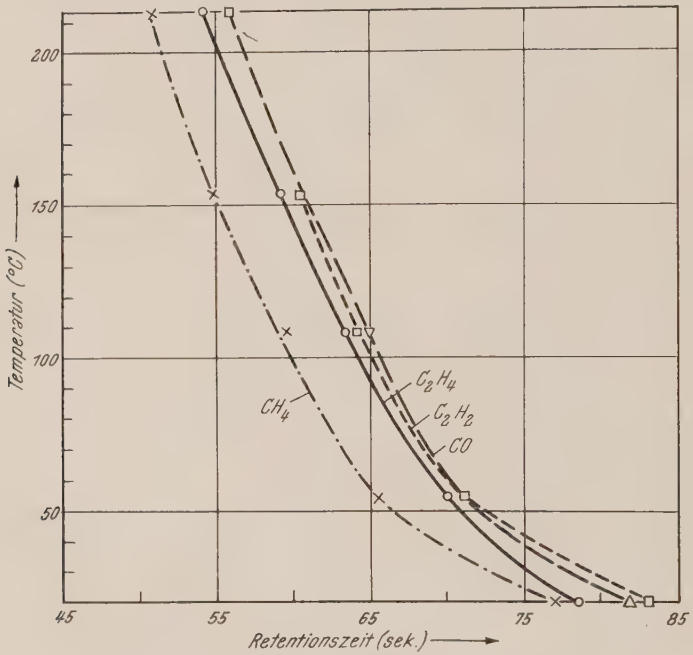
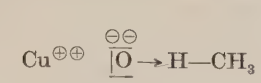


Abb. 2. Retentionszeiten verschiedener Gase an Kupferoxyd

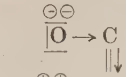
Retentionszeit geringer als bei den übrigen Gasen. Ein einwandfreier Nachweis wäre mit Helium möglich gewesen, das an Kupferoxyd kaum adsorbiert wird, doch stand dieses nicht zur Verfügung.

Wie kann nun dieses Ergebnis gedeutet werden? In Analogie zu anderen Festkörperreaktionen können wir annehmen, daß die beobachtete Retention durch eine Adsorptionsverbindung verursacht wird, die durch *aktivierte Adsorption* (Chemisorption) entsteht. Ein solcher Vorgang wurde vielfach auch bei anderen Oxydpräparaten bei der Ermittlung der Adsorptionsisobare nachgewiesen (vgl. z. B. *Taylor*[3], *Hunsmann*[4]). Bezüglich der Art der Bindung in diesem adsorbierten Komplex glauben wir annehmen zu dürfen, daß sich Wasserstoffbrücken zwischen der

organischen Substanz und dem Sauerstoff des Kupferoxyds ausbilden (1). Bei Kohlenmonoxyd wäre die Adsorptionsverbindung 2 denkbar:



(1)



(2)

Für eine solche Annahme spricht, daß z. B. polare oder polarisierbare Verbindungen, wie CO, C_2H_4 und C_2H_2, besser adsorbiert werden, also eine größere Retentionszeit aufweisen als nicht polare Verbindungen (CH_4).

Wie nun *Taylor*[5] fand, ist die aktivierte Adsorption — zum Unterschied von der bei wesentlich tieferen Temperaturen stattfindenden van der Waalsschen Adsorption — in der Regel eine Zeitreaktion (vgl. auch [6, 7]). Demnach würde die aktivierte Adsorption bei Methan langsamer verlaufen als bei anderen Gasen. Da im bewegten Gasstrom gearbeitet wird, sind daher pro Zeiteinheit weniger Methanmoleküle an Kupferoxyd adsorbiert als bei anderen Gasen.

Auf die Bildung eines aktivierten Komplexes folgt als nächster Schritt die *Spaltung des Komplexes* und die *Desorption der Spaltprodukte*. Die Spaltung verläuft nach *Taylor*[8] so, daß bei tieferen Temperaturen ein Teil der adsorbierten Verbindung unverändert desorbiert wird; der Komplex dissoziiert also teilweise in seine Ausgangsprodukte. Bei höheren Temperaturen werden in zunehmendem Maße neue Spaltprodukte sowie Reaktionsprodukte mit Sauerstoff desorbiert.

Die Tendenz zur Bildung sauerstoffhaltiger Spaltprodukte wird dabei um so größer sein, je beweglicher der Sauerstoff des Oxyds ist. Die Beweglichkeit des Sauerstoffs im Gitter hängt aber von der Konstitution des Oxyds und von der Temperatur ab. Besonders groß ist die Beweglichkeit, wenn bereits etwas Sauerstoff abdissoziiert und ein meßbarer Sauerstoffpartialdruck über dem Oxyd herrscht. Je nach dem Sauerstoffpartialdruck des Oxyds ist daher mit einer Überlagerung von zwei Grenzfällen zu rechnen: bei Oxyden mit sehr geringem Sauerstoffpartialdruck erfolgt lediglich eine Crackung der Probe, da der Oxydsauerstoff für den adsorbierten Komplex nicht verfügbar ist. Bei leichter Sauerstoffabgabe hingegen werden sich relativ viel sauerstoffhaltige Spaltprodukte bilden.

Die desorbierten Spaltprodukte werden durch das Spülgas weitertransportiert und gelangen mit neuem Kupferoxyd in Berührung. Da die Spaltprodukte durch die Sauerstoffaufnahme bereits stärker polar sind als die ursprüngliche Verbindung, werden sie leichter adsorbiert. Spaltung und Desorption wiederholen sich nun solange, bis die Spaltprodukte ein Maximum an Sauerstoff aufgenommen haben, also Kohlendioxyd und Wasser vorliegen.

Da sich die Verbrennungskurven der besser adsorbierten Verbindungen immer mehr zu tieferen Temperaturen hin verschieben, so treten sie in einem Diagramm wie Abb. 1 nicht in Erscheinung. Sichtbar werden nur die Verbrennungskurven der schlechter adsorbierten Verbindungen, wie z. B. die von Methan.

Neben den Vorgängen am Oxyd müssen auch die Vorgänge am intermediär durch Reduktion entstehenden Kupfer in Betracht gezogen werden; denn auch Kupfer bildet mit organischen Verbindungen aktivierte Komplexe (vgl. *Pease*[9]). Die Spaltung dieser Komplexe verläuft natürlich anders als an Kupferoxyd. So beobachtete *Taylor*[3] die Bildung von Äthan aus Äthylen, das an Kupfer adsorbiert wurde (s. auch *McKinney*[10]).

Zusammenfassend kann man also sagen: Die Bildung eines aktivierten Komplexes an der Oxydschicht ist die Voraussetzung für die Oxydation. Die Komplexbildung erfolgt jedoch bei den einzelnen Verbindungen mit verschiedener Geschwindigkeit (bedingt durch die unterschiedliche Aktivierungsenergie für die Adsorption). Je mehr Moleküle einer organischen Verbindung pro Zeiteinheit in Form eines aktivierten Komplexes vorliegen, desto besser wird bei einem gegebenen Oxyd die beobachtete Oxydationsleistung sein. Bei Methan scheint jedenfalls die Zahl der adsorbierten Moleküle am geringsten zu sein.

Diese Vorstellungen erklären nun zufriedenstellend eine Reihe von Tatsachen, die wir bereits früher beschrieben und durch die Formel

$$\log \frac{c_A}{c_E} = K \cdot \frac{l}{v}$$

zum Ausdruck gebracht haben (*Kainz* und *Horwatitsch*[11]).

c_A ist die Anfangskonzentration der organischen Verbindung, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt; c_E ist die Konzentration des unverbrannten Anteils, der am Rohrende austritt, ebenfalls bezogen auf den Kohlenstoffgehalt; K ist ein Proportionalitätsfaktor, der von der organischen Verbindung, vom Ausmaß der Oxydoberfläche, vom Sauerstoffpartialdruck des Oxyds und von der Temperatur abhängt. l ist die Länge der Oxydschicht und v die Strömungsgeschwindigkeit.

1. Nach der obigen Formel hängt die Oxydationsleistung einer Rohrfüllung von der *Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases* ab. Sie ist um so größer, je kleiner die Strömungsgeschwindigkeit ist. Dies ist nun verständlich, da die Ausbildung des aktivierten Komplexes eine Zeitreaktion ist.

2. Die Oxydationsleistung ist eine Funktion der *Schichtlänge*. Auch dies läßt sich nun erklären: Mit zunehmender Schichtlänge steigt die Menge des Oxyds und damit die Zahl der für die Adsorption geeigneten Stellen (aktive Zentren[12]). Beim Darüberleiten der organischen Verbindung bildet sich dann eine größere Menge des adsorbierten Komplexes; damit steigt die Oxydationsleistung.

3. Die Oxydationsleistung hängt von der *Oberfläche des Oxyds* ab (*Kainz* und *Horwatitsch*[2]). Je größer diese ist, desto größer ist die Oxydationsleistung. Beispielsweise oxydiert gefälltes Kupferoxyd, das eine besonders große Oberfläche aufweist, Methan schon bei 470° C (2,5 cm lange Schicht), während bei grobem Kupferoxyd 860° C notwendig sind. Auf Grund der obigen Vorstellungen findet das organische Molekül mehr geeignete Stellen zur Adsorption und die pro Zeiteinheit adsorbierte Menge nimmt zu.

4. Die Oxydationsleistung wird durch den *Sauerstoffpartialdruck des Oxyds* beeinflußt. Bei verschiedenen Oxyden ist die Oxydationsleistung um so größer, je größer der Sauerstoffpartialdruck des verwendeten Oxyds ist (*Kainz* und *Hainberger*[13]). In diesem Falle wird der Sauerstoff bei der Spaltung des aktivierten Komplexes leichter abgegeben.

5. Die Oxydationsleistung eines Oxyds wird durch bestimmte *Fremdzusätze* wesentlich verbessert. Bei Kupferoxyd eignen sich Silber, Kobaltoxyd und Chrom(III)-oxyd (*Kainz* und *Horwatitsch*[2]). Diese Zusätze erhöhen einerseits die Sauerstofftension (vgl. [14]), anderseits verursachen sie Gitterstörungen. Wie *Taylor*[3] in ähnlichen Fällen gefunden hat, setzen wirksame Fremdzusätze die Aktivierungsenergie für die Adsorption herab. Damit steigt die Adsorptionsgeschwindigkeit und die Anzahl der pro Zeiteinheit an der Oxydschicht adsorbierten Moleküle.

6. Die Oxydationsleistung wird durch *Desaktivierungsvorgänge* vermindert (*Kainz* und *Horwatitsch*[15]). Diese beruhen darauf, daß durch Erhitzen einerseits eine allmähliche Dissoziation des Oxyds erfolgt, wobei ein sauerstoffärmeres Oxyd entsteht; anderseits sintert die Oberfläche. Auch dieser Vorgang wird nun verständlich: bei der Sinterung ändert sich die Oberflächenstruktur und die Zahl der aktiven Stellen nimmt ab. Dadurch wird pro Zeiteinheit weniger organische Substanz in Form eines aktivierten Komplexes gebunden.

7. Die obigen Vorstellungen zeigen auch, daß es zweckmäßig war, *Methan zur Testung von Oxydationsschichten* zu verwenden (*Kainz* und *Hainberger*[13,16], *Kainz* und *Horwatitsch*[2,11,15,17]); denn zu einer Testung soll die am schwierigsten oxydierbare Verbindung herangezogen werden. Eine Verbindung wie Benzoesäure würde Mängel einer Oxydationsschicht kaum erkennen lassen.

Experimenteller Teil

Versuche zu Abb. 1: Es wird die übliche Anordnung zur C-H-Bestimmung verwendet. Als Rohrfüllung dient eine 2,5 cm lange Schicht von Kupferoxyd (Korngröße 0,30 bis 0,75 mm, hergestellt durch Zerkleinern von grobem Kupferoxyd). Als Spülgas wird Stickstoff verwendet, der durch Überleiten über Kupfer (500° C) von Sauerstoff gereinigt wird. Die Strömungsgeschwindigkeit des Spülgases wird auf 4 ml/min eingestellt.

Von festen oder flüssigen Proben werden 3 bis 4 mg eingewogen. Man stellt die Ofentemperatur auf die in Abb. 1 angegebenen Temperaturen ein

und vergast sodann die Probe individuell nach *Pregl*. Die Vergasung muß sorgfältig durchgeführt werden, damit die Strömungsgeschwindigkeit in der Verbrennungszone annähernd konstant bleibt. Vorteilhaft läßt sich hierzu die von uns beschriebene automatische Steuerungsvorrichtung verwenden *(Kainz*[18]*)*. 30 Minuten nach Beginn der Vergasung werden die Absorptionsröhrchen abgenommen und gewogen. Die gefundene Kohlendioxydmenge wird durch die berechnete Kohlendioxydmenge dividiert und dieser Wert in Abb. 1 eingetragen.

Nach jedem Versuch wird die Rohrfüllung 5 Minuten auf 600° C erhitzt, um unveränderte Ausgangssubstanz oder deren Spaltprodukte aus dem Verbrennungsrohr zu entfernen. Nach drei Bestimmungen wird die Rohrfüllung erneuert, damit nicht durch Desaktivierung des Präparats und der damit verbundenen Verminderung der Oxydationsleistung eine Verschiebung der Verbrennungskurve eintritt.

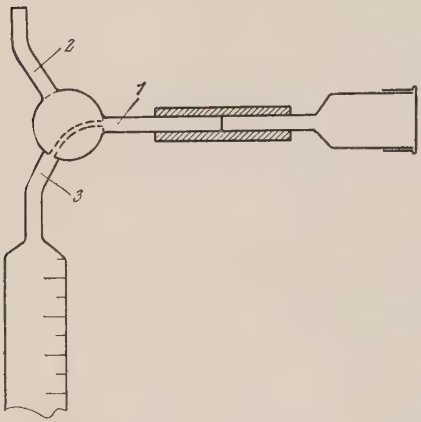


Abb. 3. Vorrichtung zur Probenahme von Gasen mit einer Injektionsspritze

Gasförmige Proben werden in einem Halbmikroazotometer abgemessen (zirka 3 bis 4 ml). Zur Überführung der Probe in das Verbrennungsrohr wird in den kugelförmigen Aufsatz des Azotometers ein Spülröhrchen mit Zu- und Ableitung (vgl. *Kainz* und *Huber*[19]) eingesetzt und die Probe allmählich im Verlaufe von 10 Minuten dem Spülgas zugemischt.

Nachweis der Kohlenstoffabscheidung bei Äthylen und Acetylen: 3 bis 4 cm³ Probe werden bei 450° C in die Kupferoxydschicht geleitet und die gebildete Kohlendioxydmenge wie oben bestimmt. Dann schließt man ein neues Absorptionsröhrchen mit Natronasbest an, ersetzt das bisherige Spülgas (Stickstoff) durch Sauerstoff und bestimmt das entstandene Kohlendioxyd. Dieses entspricht dem durch Zersetzung abgeschiedenen Kohlenstoff.

Versuche zu Abb. 2: Eine Chromatographiersäule (2 m) wird mit Kupferoxyd der Korngröße 0,15 bis 0,75 mm beschickt und mit dem Gaschromatographen verbunden. Als mobile Phase wird Stickstoff (1000 ml/min) verwendet.

Die zur Verwendung gelangenden Gase werden in einer Gasbürette (100 ml) aufbewahrt. Um die Gasprobe (1 cm³) ohne viel Verluste aus der Gasbürette mit einer Injektionsspritze entnehmen zu können, hat sich die in Abb. 3 dargestellte Vorrichtung bewährt. Die Gasbürette wird bei *1* mit einem Glasstück verbunden, das eine Gummikappe (Serumverschluß) trägt. Mittels des 2-Weg-Hahnes öffnet man zunächst den Weg von *1* nach *2* und evakuiert mit einer Wasserstrahlpumpe. Dann öffnet man den Hahn von *1* nach *3*, wodurch Gas aus der Bürette in den Ansatz strömt. Man wiederholt diesen Vorgang, um die Luft mit Sicherheit aus dem Ansatzstück zu entfernen. Nunmehr kann das Gas mit einer Injektionsspritze entnommen werden.

Diese Vorrichtung hat sich auch zur Entnahme von Gasproben aus Stahlflaschen bewährt. Um das Ansatzstück zu entlüften, stellt man den Druck in der Sekundärkammer des Ventils auf 0,5 atü und führt in die

Gummikappe eine Injektionsnadel ein. Man läßt 5 Minuten Gas durchströmen und entfernt dann die Injektionsnadel.

Sobald im Registriergerät ein konstanter Wert für die Wärmeleitfähigkeit angezeigt wird, injiziert man 1 ml von einem der angeführten Gase und bestimmt mit einer Stoppuhr die Zeit, die zwischen der Injektion der Probe bis zum Auftreten der ersten Gasspur verstreicht ($= t_{Anfang}$). In gleicher Weise haben wir auch die Zeit gestoppt, die bis zum Erreichen der maximalen Detektoranzeige ($= t_{Maximum}$) vergeht. Hierbei ergab sich lediglich eine Parallelverschiebung der Retentionszeiten. Diese Versuchsserie wurde bei 20, 54, 108, 155 und 214° C durchgeführt.

Zusammenfassung

Es wurde versucht, einen Einblick in die Vorgänge zu erhalten, die sich bei der Oxydation organischer Verbindungen im Verbrennungsrohr — unter Ausschluß gasförmigen Sauerstoffs — abspielen. Es wird gezeigt, daß die Oxydation über mehrere Spaltprodukte verläuft, die zum Teil schwerer oxydierbar sind als die ursprüngliche Verbindung. Zum Beispiel entsteht bei der Spaltung von Essigsäure und Paraffin an Kupferoxyd das überaus resistente Methan. Dieses wird unter den gewählten Bedingungen erst bei 830° C quantitativ oxydiert. Es wird sodann gezeigt, daß die organische Probe beim Durchgang durch das Verbrennungsrohr vorübergehend durch aktivierte Adsorption an der Oxydschicht zurückgehalten wird. Methan weist die geringste Retentionszeit auf, wenn man die Oxydschicht als Chromatographiersäule verwendet. Der aktivierte Komplex zersetzt sich zu sauerstoffhaltigen Spaltprodukten, die erneut adsorbiert und gespalten werden, bis schließlich Wasser und Kohlendioxyd vorliegen. Diese Vorstellungen tragen zur Klärung einer Reihe von Befunden aus früheren Arbeiten bei, in denen die Oxydationsleistung verschiedener Oxyde unter variablen Versuchsbedingungen untersucht wurde.

Summary

Attempts were made to gain an insight into the events occurring during the oxidation of organic compounds in the combustion layer with exclusion of gaseous oxygen. It was shown that the oxidation proceeds via a number of cleavage products, which in part are more resistant to oxidation than the original compound. For instance, the splitting of acetic acid and paraffin on copper oxide yields the very resistant methane. Under the chosen conditions, the latter is quantitatively oxidized only at 830° C or above. It was then shown that the organic sample on passing through the combustion tube is temporarily retained by activated adsorption on the oxide layer. Methane exhibits the shortest retention time if the oxide layer is employed as chromatographing column. The activated complex decomposes to give oxygen-bearing cleavage products, which are again adsorbed and cleaved until water and carbon dioxide are at hand. These ideas contribute to the understanding of a number of observations obtained in earlier studies, in which the oxidation performances of various oxides were investigated under variable experimental conditions.

Résumé

On a fait des recherches pour avoir un aperçu sur les phénomènes qui se produisent dans l'oxydation des composés organiques dans le tube à combustion — à l'abri de l'oxygène gazeux. On montre que l'oxydation s'effectue sur plusieurs produits de décomposition qui sont en partie plus difficilement oxydables que le composé primitif. Par exemple, il se forme du méthane particulièrement résistant par décomposition de l'acide acétique et de la paraffine sur l'oxyde de cuivre. Le méthane est d'abord oxydé quantitativement à 830° C dans les conditions choisies. On montre ainsi que l'échantillon organique est retenu, pendant son passage dans le tube à combustion, sur la couche d'oxyde par adsorption activée. Le méthane montre le temps de rétention le plus petit quand on emploie la couche d'oxyde comme colonne chromatographique. Le complexe activé subit une décomposition en produits oxydés qui sont régénérés, adsorbés et dissociés jusqu'à ce que finalement il ne reste que l'eau et l'anhydride carbonique. Ces représentations contribuent à l'explication d'une série de travaux effectués antérieurement, dans lesquels on a étudié le processus d'oxydation de divers oxydes dans des conditions expérimentales variables.

Literatur

[1] *G. Kainz, A. Resch* und *F. Schöller*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 850.
[2] *G. Kainz* und *H. Horwatitsch*, Z. analyt. Chem., im Druck (2. Mitt.).
[3] *A. T. Williamson* und *H. S. Taylor*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2168 (1931).
[4] *W. Hunsmann* in Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G.-M. Schwab*, 4. Band: Heterogene Katalyse I. Wien: Springer-Verlag. 1943. S. 406.
[5] *J. Howard* und *H. S. Taylor*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2259 (1934).
[6] *M. Kubokawa*, Rev. Physic. Chem. Japan **12**, 157 (1938).
[7] *W. Hunsmann*, l. c., S. 427.
[8] *J. Turkevich* und *H. S. Taylor*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2254 (1934).
[9] *R. Pease*, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2296 (1923).
[10] *A. R. McKinney*, J. Physic. Chem. **47**, 152 (1942); s. auch *G.-M. Schwab, H. Noller* und *J. Block* in Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G.-M. Schwab*, 5. Band: Heterogene Katalyse II. Wien: Springer-Verlag. 1957. S. 389.
[11] *G. Kainz* und *H. Horwatitsch*, Z. analyt. Chem., im Druck (4. Mitt.).
[12] *F. M. Constable* in Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G.-M. Schwab*, 5. Band: Heterogene Katalyse II. Wien: Springer-Verlag. 1957. S. 141.
[13] *G. Kainz* und *L. Hainberger S. J.*, Z. analyt. Chem. **169**, 409 (1959).
[14] *R. Schenck* und *F. Kurzen*, Z. anorg. Chem. **235**, 97 (1938); s. auch *G. Rienäcker* und *R. Burmann*, Z. anorg. Chem. **258**, 280 (1949); *R. Schenck*, Z. anorg. Chem. **260**, 154 (1949); *H. J. Engell*, Z. anorg. Chem. **276**, 57 (1954).
[15] *G. Kainz* und *H. Horwatitsch*, Z. analyt. Chem., im Druck (3. Mitt.).
[16] *G. Kainz* und *L. Hainberger S. J.*, Z. analyt. Chem. **169**, 27 (1959).
[17] *G. Kainz* und *H. Horwatitsch*, Z. analyt. Chem., im Druck (1. Mitt.).
[18] *G. Kainz*, Z. analyt. Chem. **166**, 427 (1959).
[19] *G. Kainz* und *H. Huber*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 51.

Department of Chemistry, The University, Birmingham 15

Studies in Qualitative Inorganic Analysis*. Part XVI**

The Use of a Solution of Hydrogen Sulphide in Acetone for the Precipitation of the Copper-Tin Group Metals

By

W. I. Stephen

(Received May 10, 1960)

For some years the scheme of analysis[1] recommended by the Midlands Association for Qualitative Analysis has made use of a solution of hydrogen sulphide in acetone as an alternative to gaseous hydrogen sulphide for the precipitation of the Copper-Tin Group and Zinc Group cations. Reports from members of the Association on the efficacy of these acetonic solutions have varied considerably; in some cases, the solutions proved quite ineffective, after two or three days storage. The present investigation was undertaken in order to establish whether or not stable solutions could be obtained under normal laboratory conditions. If so, the procedures of qualitative analysis on the semi-micro scale involving the use of hydrogen sulphide would be considerably simplified, and the necessity for gas generators with their many disadvantages would be avoided.

Available information in the literature is confined to a single communication by *Péronnet* and *Remy*[2] who describe the use of a solution of hydrogen sulphide in acetone as an analytical reagent. Several other solvents were examined but acetone was shown to be the most satisfactory; hydrogen sulphide dissolved to the extent of 22.40 g per litre at room temperature and the acetone, being miscible with water in all proportions and of low boiling point, was easily removed from aqueous systems by volatilisation. These workers found that after 6 months of normal use, the solution had decreased in strength by 50%, and only

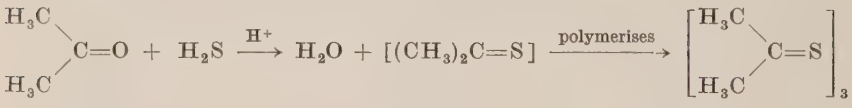
* Part XV: Mikrochim Acta [Wien] **1960**, 366.

** On the occasion of the hundredth return of *Friedrich Emich*'s birthday.

after a year of storage did the solution give rise to a turbidity on dilution with water, presumably because of the formation of insoluble derivatives of thioacetone.

The present author has noticed in laboratory classes where these acetonic solutions of hydrogen sulphide are used, that the atmosphere has a pronounced mercaptan-like odour, quite distinctive from that of hydrogen sulphide and that this is generally associated with a less effective reagent. A further observation that portions of the same batch of reagent could deteriorate over different periods of time when stored in individual reagent dropping bottles added more uncertainty to the use of the reagent by students.

It has now been established that these difficulties are associated with the preparation of the reagent solution. *Péronnet* and *Remy* used hydrogen sulphide dried with calcium chloride, which was passed into acetone until saturation was reached. In our preparations of the reagent, no precautions had been taken to dry the gas, or in many cases to wash it free of acid vapours carried over from the generator, although latterly it had been noted that a reagent with improved keeping properties was obtained when the hydrogen sulphide was bubbled through distilled water before being passed into acetone. This is to be expected because the reaction between hydrogen sulphide and carbonyl compounds leading to the formation of thiocarbonyl compounds is catalysed by hydrogen ions. These thio-compounds readily polymerise so that the reaction of hydrogen sulphide with acetone may be represented as follows:



acetone thioacetone trithioacetone

This reaction accounts for the rapid decrease in concentration and often complete removal of H_2S from the acetonic solution. It is thus apparent that the most important factor affecting the stability of the reagent solution is the presence of acid. But the original preparation by *Péronnet* and *Remy* involved anhydrous materials, so that the presence of water in the reagent might also be detrimental.

In order to discover the effect of acid and water on the stability of the H_2S-acetone solution, hydrogen sulphide from a conventional Kipp's generator was washed in distilled water, dried in a drying tower containing silica gel and then was passed into pure acetone, which had been previously dried with anhydrous sodium sulphate, until no more gas was dissolved. Portions of this solution were transferred to three dry ground-glass stoppered reagent bottles which were then treated as follows:

Solution I. 1 ml of 1 *N* hydrochloric acid added.

Solution II. 1 ml of water added.

Solution III. Nothing added.

The individual solutions were then tested daily by adding two or three drops of each to a neutral solution of copper(II) chloride. After three days, solution I failed to precipitate copper sulphide and after one week, solution II had deteriorated considerably, compared with the control solution III. Portions of each solution were then examined by vapour phase chromatography. Solution I gave a single peak corresponding to acetone; solution II gave two peaks, one for acetone, and the other for hydrogen sulphide. Solution III gave two peaks, one for acetone, and the other for hydrogen sulphide which was considerably stronger than that given by solution II. Evaporation of solution I at room temperature gave an oily residue with a pronounced odour of garlic. This residue was dissolved in a small amount of ethanol and added to an ethanolic solution of mercury(II) chloride; a *white* precipitate of the mercury addition compound of the polymeric thioacetone was immediately formed. This compound was also obtained when solution I was added directly to the ethanolic solution of mercury(II) chloride. Solution II behaved similarly on evaporation and treatment of the residue with mercury(II) chloride, but when it was added directly to ethanolic mercury(II) chloride, black mercury(II) sulphide was formed which partially obscured the precipitation of the white mercury addition compound. Solution III gave no residue on evaporation and only mercury(II) sulphide with the ethanolic mercury(II) solution.

Two fresh solutions of H_2S in acetone were then prepared under controlled conditions in which dry, acid-free H_2S was passed into a) "AnalaR" acetone, previously dried with anhydrous sodium sulphate, and b) commercial solvent grade acetone containing not more than 0.7% by weight of water[3]. These solutions were stored for three months in reagent bottles fitted with ground-glass dropping pipettes closed with vulcanised polythene teats. The solutions were tested every few days on a copper(II) solution to determine their sulphide precipitating properties and to simulate the conditions for their normal use in the laboratory. After about a week, the solutions had developed a slight opalescence, but on further storage, this had disappeared completely without any apparent adverse effect on the properties of the reagent. After three months both solutions showed identical properties, and were scarcely inferior in their ability to precipitate the sulphides of the Copper Group than the freshly prepared solution. A further test of their efficacy was the complete precipitation of cadmium sulphide from a cadmium solution made 0.5 *N* with respect to hydrochloric acid.

Although a time limit of three months was imposed in this investigation, there is little doubt that these acetonic solutions of hydrogen sulphide can be used over much longer periods. However, for most practical purposes, especially in teaching laboratories, two to three months is an adequate life for this particular reagent. The author's experience is that the stock of the reagent has to be replenished at least once during any course on the teaching of qualitative analysis.

Adjustment of Acidity in the Copper-Tin Group

For quantitative precipitation of the sulphides of the Copper-Tin Group metals, careful adjustment of acidity is necessary. Too much acid prevents the precipitation of cadmium sulphide under normal circumstances while too little acid may result in losses of zinc which precipitates along with the Copper-Tin group sulphides. On the macro scale, the correct acidity is more easily obtained than on the semi-micro scale; in the latter, the volume of solution (about 1–1.5 ml) is small enough to give rise to errors in rendering the solution acid to a certain value by the dropwise addition of 4 *N* acid. For this reason, a semi-quantitative procedure is now recommended for adjusting the solution to an acidity within the range 0.32–0.45 *N*. Experiments have shown that cadmium, the metal most sensitive to conditions of acidity, is quantitatively precipitated as cadmium sulphide at an acidity of 0.5 *N* with respect to hydrochloric acid; zinc does not precipitate at acidities approximately above 0.1 *N*.

One or two centrifuge tubes calibrated at 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 ml are required. The calibration is done by adding the volumes from a semi-micro burette and the calibration marks are made with a file or an etching ink. The teat-pipette used in the M. A. Q. A. scheme is also calibrated by determining the number of drops of aqueous solution it delivers per ml, and hence the volume of a single drop. Suitable pipettes deliver drop volumes of 0.05–0.09 ml.

For the precipitation of the sulphides of the Copper-Tin group metals, a solution volume of 1.5 ml and an acidity of 0.35 *N* are recommended. During the preparation of the solution for this stage of the analysis, the solution is made alkaline with ammonia and is then neutralised by dropwise addition of acid to the change in colour of a small piece of litmus-paper placed in the solution. In order to obtain the correct acidity for precipitation of the sulphides, it is necessary to add 0.25 ml of 2 *N* hydrochloric acid to this neutral solution before it is diluted to the 1.5-ml mark on the centrifuge tube. It may not be possible with any given pipette to add exactly this volume of acid and furthermore the drop of acid required to change the colour of the litmus may amount

to almost one complete drop in excess, or it may be almost neutralised. Nevertheless, the following approximations which take these factors into account can be used:

Table I

Volume of drop (ml)	No. of drops of 2 *N* HCl required	Range of acidity in 1.5 ml (*N*)
0.05	5	0.33–0.40
0.06	4	0.32–0.39
0.07	4	0.37–0.43
0.08	3	0.32–0.44
0.09	3	0.36–0.45

If iron(III) is present in the solution for analysis, the precipitate of hydrated iron(III) oxide dissolves very slowly during the process of neutralisation. If the tube is not shaken well to accelerate dissolution, too much acid may be added. The precipitate also obscures the colour change of the litmus paper, but this can be overcome by tilting the tube so that the litmus sticks to the upper wall. A drop of acid is then added, the contents of the tube are well shaken, and the colour of the litmus is observed as above. This process is repeated until the solution is neutralised.

Procedure

Precipitation of Copper-Tin Group Sulphides with H_2S in Acetone

To the solution obtained after the precipitation of the alkaline earth metals add 1 drop of 4 *N* sulphuric acid to ensure complete precipitation of the alkaline earth group. Centrifuge and reject any residue. Transfer the solution to a 5-ml beaker and boil to remove ethanol. Cool the solution and add bromine water dropwise until an excess is present as indicated by the yellow colour of the solution. Boil off the excess of bromine and reduce the volume to about 0.5 ml. Transfer this solution to a calibrated centrifuge tube and rinse the beaker with 1 drop of water. Add a fragment of litmus paper and then 4 *N* ammonia solution dropwise until the solution is alkaline. Add 2 *N* hydrochloric acid dropwise, skaking well between each addition, until the litmus turns red. Add 0.25 ml of 2 *N* hydrochloric acid in excess and dilute with water to the 1.5 ml mark. If arsenic is absent, add 5–6 drops of H_2S-acetone solution, warm gently to coagulate the precipitate and centrifuge. Add a further 2–3 drops of H_2S-acetone to ensure completeness of precipitation. If arsenic is present, add 4 drops of 10% ammonium iodide solution[4], and treat with H_2S-acetone as above.

The residue contains the sulphides of the Copper-Tin Group metals and is treated by conventional means.

Preparation of the Reagent

Pass hydrogen sulphide from a conventional Kipp's generator through a flask containing distilled water, then into a drying tower containing granulated silica gel (*not* impregnated with a cobalt salt) or anhydrous calcium chloride. (The former desiccant is preferred; the calcium chloride soon forms a hard cake of the hydrated salt and impairs the flow of gas.) Lead the dried gas into a gas absorber filled with 500 ml of acetone previously dried with anhydrous sodium sulphate, and place in a salt-ice cooling mixture. Pass a steady stream of gas (the maximum output from the generator) for about 2 hours or until absorption is almost complete as indicated by the rate the acetone is drawn back into the system when the gas supply is cut off. Transfer the solution to a reagent bottle with a well-fitting ground-glass stopper. (The gas may be bubbled directly into acetone using a glass delivery tube, but the absorption of the gas is less effective and saturation takes longer to be attained.) For use in the laboratory, transfer the solution to 60-ml reagent bottles of the ground-glass dropping pipette-type fitted with vulcanised polythene teats. The ground joints can be lightly smeared with a silicone grease to prevent undue evaporation of the reagent.

Determination of the Concentration of H_2S in the Reagent

When doubt exists as to the actual concentration of H_2S in the solution, the following procedure can be used. To a 150-ml tall-form beaker, containing 10 ml of 1 *N* sodium hydroxide and 5 ml of 30% aqueous hydrogen peroxide, add from a pipette, in a steady stream, 5 ml of the reagent solution. After the initial reaction has subsided, warm to expel the acetone and boil the solution gently to destroy the excess peroxide. Dilute with an equal volume of water, add a drop of methyl red indicator and just acidify the solution with 1 *N* hydrochloric acid. Precipitate barium sulphate in the usual way and complete the determination gravimetrically.

I am indebted to Dr. *John Majer* for carrying out the chromatographic work, and to Professor *Ronald Belcher* for his interest in and support for this study.

Summary

A study of the factors influencing the stability of solutions of hydrogen sulphide in acetone has been made. The presence of small amounts of acid, and less significantly, water is shown to be detrimental; stable solutions are obtained when the dry acid-free gas is absorbed in dry acetone.

Some advantages of such a solution are that it contains a relatively high concentration of H_2S (0.5–0.6 *M*), that it is completely miscible with water and that the acetone is easily removed by volatilisation when the reagent is used with aqueous systems.

The reagent is recommended in place of gaseous hydrogen sulphide for the precipitation of the sulphides of the Copper-Tin Group metals in semimicro qualitative analysis, where its application makes it preferable to any technique involving the use of H_2S gas.

A new procedure for obtaining the optimum range of acid concentration for the complete precipitation of the Copper-Tin Group sulphides is described and related to the use of the acetone-H_2S reagent.

Details are given for the preparation, storage, and analysis of the reagent.

Zusammenfassung

Die Stabilitätsbedingungen acetonischer Schwefelwasserstoff-Lösungen wurden untersucht. Kleine Mengen Säure wirken, wie gezeigt werden konnte, stabilitätsmindernd; ebenso — wenn auch weniger deutlich — die Gegenwart von Wasser. Beständige Lösungen erhält man durch Einleiten trockenen, säurefreien Gases in trockenes Aceton.

Vorteile einer solchen Lösung sind ihre relativ hohe Konzentration an H_2S (0,5- bis 0,6-m), ihre unbeschränkte Mischbarkeit mit Wasser und die Möglichkeit, das Aceton durch Abdampfen zu entfernen, wenn das Reagens für wäßrige Systeme angewandt wurde. Es wird daher an Stelle gasförmigen Schwefelwasserstoffes zur Fällung der Sulfide der Kupfer-Zinn-Gruppe bei der qualitativen Halbmikroanalyse empfohlen, da es sich für diesen Zweck als überlegen erwiesen hat.

Eine neue Vorgangsweise für die Einstellung der optimalen Säurekonzentration für die vollständige Ausfällung dieser Sulfide mit Hilfe des Aceton-Schwefelwasserstoff-Reagens wird angegeben. Details für dessen Herstellung, Aufbewahrung und analytische Prüfung werden angeführt.

Résumé

On a fait une étude des facteurs influençant la stabilité des solutions d'hydrogène sulfuré dans l'acétone. On montre que la présence de petites quantités d'acide, et avec une importance moindre, celle de l'eau, ont une influence néfaste; on obtient des solutions stables si le gaz sec et exempt d'acide est absorbé par l'acétone sèche.

Parmi les avantages d'une telle solution, on peut citer le fait qu'elle contient une concentration relativement élevée d'H_2S (0,5—0,6 *M*), qu'elle est complètement miscible à l'eau et que l'acétone est facilement séparée par volatilisation quand le réactif est utilisé avec des systèmes aqueux.

Le réactif est recommandé à la place de l'hydrogène sulfuré gazeux pour la précipitation des sulfures des métaux du groupe étain-cuivre en analyse semimicroqualitative, où son application le rend préférable aux techniques qui emploient H_2S gazeux.

On décrit un nouveau procédé pour obtenir le domaine maximum de concentration pour la précipitation complète des sulfures du groupe cuivre-étain par emploi du réactif acétonique à l'hydrogène sulfuré.

On donne des détails pour la préparation, le stockage et l'analyse du réactif.

References

[1] Midlands Association for Qualitative Analysis. "Semimicro Qualitative Inorganic Analysis, Advanced Tables", 5th Edition. Birmingham: 1959.

[2] *M. Péronnet* and *R. H. Remy*, J. pharm. chim., **30**, 170 (1939); Analyst **64**, 911 (1939) (Abstracted).

[3] British Standards Institution, B. S. 509: 1957. "Acetone".

[4] *W. M. Dowson*, Mikrochim. Acta [Wien], **1959**, 841.

Aus der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal im Auftrage der Österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie G. m. b. H.

Emissionsspektrographische Methode zur Bestimmung geringster Borgehalte in Reaktorgraphiten*

Von

M. Brandenstein, I. Janda und E. Schroll

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Mai 1960)

Die Untersuchung von Reaktorgraphiten erfordert die Analyse geringster Borgehalte mit großer Genauigkeit. Dies kann mit Hilfe naßchemischer Analysenmethoden auf titrimetrischem und kolorimetrischem Wege oder aber unter Einsatz der Emissionsspektrographie erreicht werden. 1946 hielt man noch einen Borgehalt von 1 ppm (10^{-4}%) B im Reaktorgraphit für zulässig, heute werden erhöhte Anforderungen an die Reinheit gestellt. Eine Nachweisgrenze von 0,1 ppb (10^{-8}%) B erscheint wünschenswert.

Diese Anforderung, verbunden mit einer ausreichenden Genauigkeit im Bereich von 1 bis 10 ppb, sollte unter Verwendung eines mittleren Quarzspektrographen (vom Typ Zeiss Q 24) bei photometrischer und rechnerischer Auswertung erfüllt werden.

Zur Analyse des Bors in graphitischen Materialien, insbesondere Reaktorgraphiten, wurden bisher zwei voneinander in der Matrix abweichende Methoden verwendet.

1. *Direkte emissionsspektrographische Analyse des Bors aus dem Graphit.*

Die normale Borbestimmung nach der üblichen Lochkohlenmethode aus der gepulverten graphitischen Probesubstanz unter Verwendung B-freier Graphitelektroden (Ringsdorff RW-O) gestatten höchstens eine relative Nachweisempfindlichkeit des Bors von 1 ppm (0,0001%) B, wie die Untersuchungen von *I. Janda* und *E. Schroll*[8a] gezeigt haben. Das Beispiel einer Eichkurve zur quantitativen Bestimmung mit Be als Bezugselement bis zur Konzentration von 3 ppm (0,0003%) B unter Einbeziehung einer rechnerischen Untergrundkorrektur und Ausschaltung einer störenden SiO-Bande beim Linienpaar B 2497/Be 2348 zeigt Abb. 6. Diese Methode wurde mit gutem Erfolg (Reproduzierbarkeit $\pm$ 10%) für die Analyse von Be-freien Naturgraphiten angewandt, deren Gehalte für gewöhnlich über 1 ppm liegen. Die Arbeiten wurden mit einem mittleren Quarzspektrographen vom Typ Zeiss Q 24 (8 Å/mm bei 2500 Å) ausgeführt.

---

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

F. W. Garton[7] erreichte unter Einsatz eines Littrow-Spektrographen großer Dispersion (3 Å/mm bei 2500 Å) eine maximale Nachweisempfindlichkeit von 0,01 ppm (10^{-6}%). Als Anregung diente gleichfalls ein Gleichstrombogen von 7 A. Es wurden Pastillen aus der Graphitprobe gepreßt und in Graphitelektroden als Träger eingebracht. Die Auswertung geringster Gehalte (0,01 bis 0,2 ppm) wurde mit einem registrierenden Kathodenstrahlmikrophotometer durchgeführt. Als Linienpaar diente B 2497,73 und NO (γ) 2497,12.

C. Feldmann und *J. Y. Ellenburg*[4] erreichten unter Ausnützung einer kontrollierten Gasatmosphäre (Argon/Sauerstoff) im Gleichstrombogen und unter Verwendung von Füllelektroden (Lochkohlen) einer speziellen Form 0,5 ppm (0,00005%) B. Die photometrische Auswertung des Linienpaares B 2497/Ir 2543 ergab eine Reproduzierbarkeit von $\pm$ 1,8%. Bei Anwendung der „powder-sparc"-Methode im Hochspannungsfunken wurde die Nachweisgrenze quantitativer Bestimmungen auf 0,25 ppm ausgedehnt. Das Linienpaar für die photometrische Auswertung war mit B 2497/Cu 2492 angegeben. Als Spektrograph diente ein Jarell-Ash 3,4-m-Wadsworth-Gitter-Gerät mit einer Dispersion von 5 Å/mm im benützten Spektralbereich.

H. H. Rüßmann[11] erhielt bei einer linearen Dispersion von 8 Å/mm im gleichstrombetriebenen Kohlebogen unter Einsatz eines neuartigen Abbildungsverfahrens der Kathodenglimmerschicht und geeigneter Elektrodenformen eine Nachweisgrenze von 10^{-6}% B. Die quantitative Auswertung wurde nach dem s. p. d.-Verfahren vollzogen.

2. *Emissionsspektographische Analyse des Bors aus Graphitasche.*

D. Shugar[14] verascht Reaktorgraphite, die praktisch aschefrei sind, unter Zusatz von $Ca(OH)_2$ bei 800 bis 900°. Der Rückstand wird nach der Lochkohlenmethode mit Be als internem Standard untersucht. (Ähnlich dem Verfahren von *I. Janda* und *E. Schroll*[8] nach Vorschlag von *L. H. Ahrens*[1].) Die Nachweisgrenze wird mit 0,1 ppm angegeben.

M. Mitrovic[9] will für die gleiche Methode eine absolute Empfindlichkeit von 0,01 bis 0,03 ppm erreicht haben.

E. Golling[6] modifiziert die oben erwähnte Methode für einen mittleren Quarzspektrographen (Fuess 110c). Es wurden die Verhältnisse B 2498 und B 2497 zum Untergrund photometriert. Die Nachweisgrenze beträgt $2 \cdot 10^{-6}$%, die Reproduzierbarkeit $\pm$ 15%.

Kritik an den bisher angewandten emissionsspektrographischen Methoden zu Borbestimmung in Graphiten

1. Alle bisher bekannten Methoden, einschließlich der Veraschungsmethoden (2) erreichen nur eine maximale relative Nachweisempfindlichkeit von 0,01 ppm ($1 \cdot 10^{-6}$%).

2. Bei den direkten Methoden (1) der Analyse unveränderten Graphits kann nur unter einem gewissen Aufwand (Gasatmosphäre, Abbildungsoptik, registrierende Auswertung) eine Steigerung der normalen Bogenempfindlichkeit von 10^{-4}% erreicht werden.

3. Alle Methoden sind darauf eingestellt, daß das Bor im Kohlebogen ein schwerflüchtiges Element ist.

Die methodischen Hilfsmittel, die Nachweisempfindlichkeit schwerflüchtiger Elemente zu steigern, sind nicht in dem Maße gegeben wie bei leichtflüchtigen Elementen. Bei schwerflüchtigen Elementen sind lange Belichtungszeiten bis zum völligen Verdampfen notwendig. Leichtflüchtige

Elemente gestatten eine Abkürzung der Belichtungszeit, die zu einem erstrebenswerten untergrundarmen Spektrum führen. Die fraktionierte Destillation gestattet sowohl eine Erhöhung der Probemenge als auch eine nutzvolle Verwertung der Lichtstärke der Abbildungsoptik (Hohlspiegel, Rasterlinse usw.). Die Empfindlichkeit leichtflüchtiger Elemente läßt sich oft um den Faktor 100 und mehr erhöhen.

Untersuchungen über die Flüchtigkeit des Bors in graphitischen Materialien

Es ist in jeder Hinsicht erstrebenswert, schon bei der direkten Analyse des Graphits die größtmögliche Empfindlichkeit zu erhalten. Die Möglichkeiten, das schwerflüchtige Bor mit noch größerer Nachweisempfindlichkeit anzuregen, als dies den Literaturangaben (s. o.) zu entnehmen ist, sind gering. Es wurde daher eine Methode gesucht, das Bor in eine leichtflüchtige Verbindung überzuführen.

Im Kunstgraphit und im thermisch gereinigten Naturgraphit ist das Bor praktisch zur Gänze als Borcarbid (B_4C) vorhanden. Diese Verbindung ist thermisch äußerst stabil. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 2450°. Der Dampfdruck ist unterhalb 2800° sehr klein[5d]. Das Bor gehört in graphitischen Substanzen zu den im Kohlebogen schwerstflüchtigen Elementen.

Das Boroxyd (B_2O_3) zählt dagegen gerade noch zu den leichtflüchtigen Elementen. Sein Siedepunkt liegt bei 1860°. Es wird bereits bei 1500° merklich flüchtig[3].

Das Borcarbid (B_4C) selbst ist chemisch sehr beständig. Es verbrennt im Sauerstoffstrom langsamer als Diamant[5a] und wird z. B. von heißer HF, HNO_3 oder einem Gemisch beider kaum angegriffen[5c]. Es ist aber in heißer 20%iger H_2SO_4 löslich, ebenso in einem Gemisch von $HNO_3 + KClO_3$[5c]. Geschmolzenes Alkali zersetzt bei Dunkelrotglut[5a, c].

Zu den leichtestflüchtigen Borverbindungen zählt das Borfluorid (BF_3). Dieses bildet sich z. B. aus B_2O_3 und AlF_3 bereits bei 800° nach der Gleichung

$$B_2O_3 + 2\,AlF_3 \rightleftharpoons Al_2O_3 + 2\,BF_3\,.^{5c}$$

Das Verhalten des Bors im Kohlebogen bei Einwirkung von verschiedenen Reagenzien auf Borcarbid wurde nun, wie gezeigt wird, mit Erfolg studiert.

Durch 20 Minuten langes Verreiben von borfreiem Spektralkohlepulver (Ringsdorff RW O) mit technischem Borcarbidpulver (10000 Maschen) in einer Achatschale wurde eine 0,03% B_4C-haltige Testprobe hergestellt, die für die Ausführung einer Serie von Fahrdiagrammen Verwendung finden sollte.

Für die Fahrdiagramme wurden einheitlich folgende Aufnahmebedingungen gewählt:

Spektrograph: Zeiss Q 24 mit Dreistufenfilter (4, 20, 100%).

Abbildungsoptik: Zwischenabbildung 2500 Å; Zwischenblende 5; Einblenden der Bogenmitte; Spalt: 15 μ.

Elektroden: Borfreie Spektralkohlen (Ringsdorff RW O), Durchmesser 6 mm; Trägerelektrode: Bohrung 3 mm ⌀, Tiefe 3 mm; Gegenelektrode: konisch abgeschrägt; Elektrodenabstand: 3 mm.

Anregung: Gleichstromdauerbogen 120 V, Bogenstromstärke 10 A, anodische Schaltung.

Belichtung: je 10 sec mit Zwischenschaltung von je 5 sec für die Nichtbelichtung während des Kameravorschubes.

Photoplatte: Perutz 450 „Spektralblau".

Entwickler: Methol-Hydrochinon, 3 Minuten.

Auswertung: Photometrische Vermessung der Schwärzung der B-Linie 2497.

Die verwendeten Zusatzchemikalien wurden vorerst spektrochemisch auf den Borgehalt in gleicher Weise untersucht. Leider mußte festgestellt werden, daß viele der vorgesehenen p. a.-Chemikalien Borspuren enthielten, so daß teilweise auf deren Verwendung verzichtet werden mußte. Es war notwendig, einige Chemikalien (z. B. NaF, AlF_3, LiF) auf präparativem Wege aus spektralreinen Chemikalien der Fa. Johnson & Matthew (London) herzustellen.

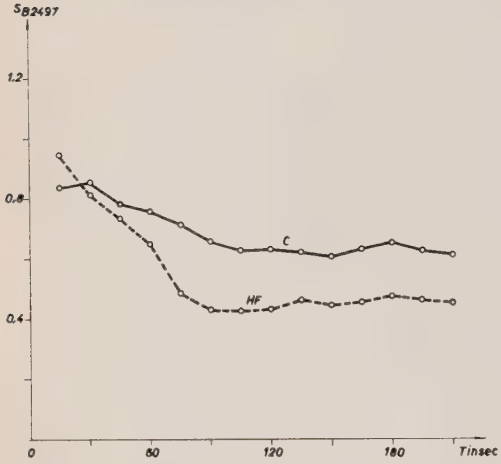


Abb. 1. Fahrdiagramm von Graphit (B_4C) und Graphit (B_4C) mit HF

Das Fahrdiagramm der borcarbidhaltigen Graphitproben ohne Zusatz beweist die Schwerflüchtigkeit des Bors. Auch nach $3^1/_2$ Minuten ist dieses Element nicht zur Gänze verdampft (Abb. 1).

Aufgetropfte Flußsäure (40%) bewirkt nur teilweise Flüchtigkeit. Sie wird durch schnelles Verdampfen schon nach kurzer Zeit unwirksam (Abb. 1).

Der Zusatz von Kaliumhydrogensulfat (1 : 1) zeigt bereits, daß das Borcarbid vorzeitig zersetzt wird. Der Abbrand ist zwar unruhig, jedoch nach 2 Minuten ist das Bor in seiner Hauptmenge abgedampft, nach 3 Minuten ist auch die letzte Spur aus dem Spektrum verschwunden. Lithiumfluorid (1 : 1) zeigt recht ähnliches Verhalten. Der Abdampfvorgang ist etwas beschleunigt.

Das Gemisch $KHSO_4$ + LiF (1 : 1) gibt eine annähernd resultierende Abdampfkurve (s. Abb. 2).

Versuche mit $KHSO_4 + CaF_2$ (1 : 1) brachten keinen Fortschritt. Mit Kaliumnitratzusatz (1 : 1) ist der Großteil des Bors zwar nach

2 Minuten verdampft, Borspuren sind aber noch weiterhin nachweisbar. Besser bewährt sich jedenfalls der Zusatz von Fluoriden. Dies zeigt eine Mischung von Lithiumfluorid mit Bariumhydroxyd (1 : 1). Nach 90 sec ist die Intensität der Borlinie weit abgefallen, nach 2 Minuten keine Spur festzustellen (s. Abb. 3). Natriumfluorid wirkt noch günstiger (1 : 1). Nach 90 sec ist die Borlinie auf die geringste Schwärzung gedrückt. Aluminiumfluorid (1 : 1) bewirkt, wie zu erwarten war, den stärksten Abfall des Schwärzungsverlaufes. Die letzte Linie verschwindet allerdings erst nach 100 sec im Untergrund. Das AlF_3 wurde präparativ aus Reinstchemikalien hergestellt. Am besten hat sich eine Mischung von AlF_3 + NaF (1 : 1) bewährt. Die Abdampfkurve fällt parabolisch innerhalb von 60 sec ab (s. Abb. 4). Das Bor zeigt mit diesem Kunstgriff das gleiche Verhalten wie das leichtflüchtige Hg (*I. Janda* und *E. Schroll*[8b]).

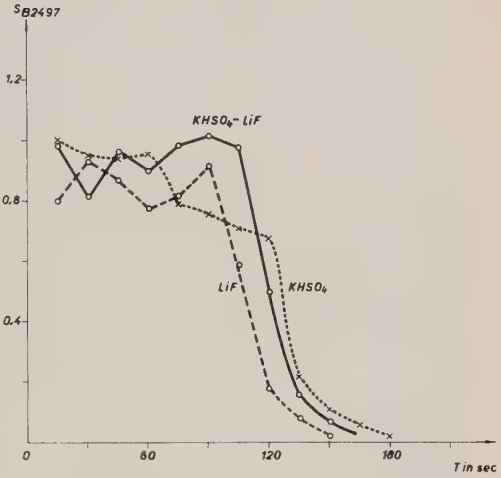


Abb. 2. Fahrdiagramm von Graphit (B_4C) mit $KHSO_4$, LiF, $KHSO_4$ + LiF (1 : 1)

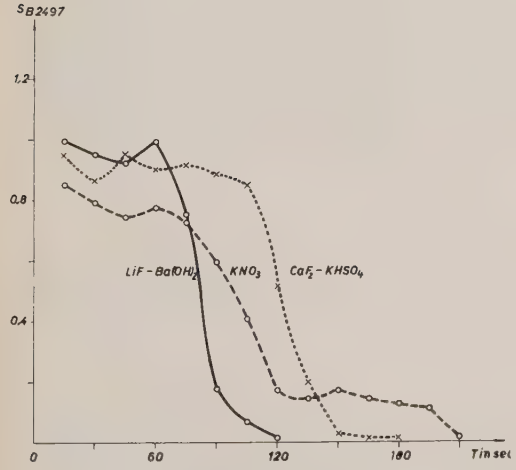


Abb. 3. Fahrdiagramm von Graphit (B_4C) mit KNO_3, LiF + $Ba(OH)_2$, CaF_2 + $KHSO_4$ (1 : 1)

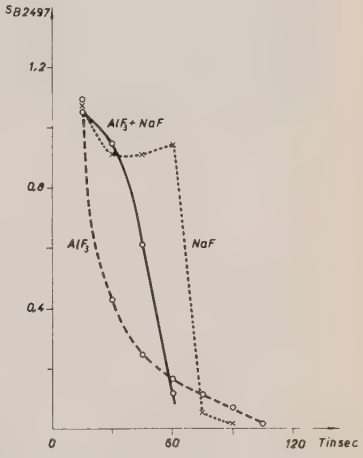


Abb. 4. Fahrdiagramm von Graphit (B_4C) mit AlF_3, NaF, AlF_3 + NaF (1 : 1)

Die Anwendung der Doppelbogenmethode

Die so bewirkte Leichtflüchtigkeit des Bors gestattete mit besonderem Vorteil die Anwendung des von *D. M. Shaw, L. H. Ahrens* und *O. J. Joensuu*[13] vorgeschlagenen Doppelbogens, der von den Verfassern[8] bereits in einer vorhergehenden Arbeit mit Erfolg zur Bestimmung leichtflüchtiger Elemente in Graphiten und Kohlen eingesetzt wurde.

Die Mikrographittiegel entsprechen den von *L. H. Ahrens*[1] angegebenen Abmessungen. Sie wurden in dankenswerter Weise als Sonderfertigung von der Fa. Ringsdorff-Werke AG (Mehlem/Bonn) aus borfreiem Graphit RWO hergestellt.

Der Borgehalt der Graphittiegel lag unter 10^{-7}%. Testversuche, die unter den später angegebenen Bedingungen durchgeführt wurden, ergaben bei Verwendung von Graphitpulver RWO, daß die noch vorhandenen Borspuren im Graphit und in den Zusatzchemikalien für extreme Borkonzentrationen (10^{-7}% B) bereits stören. Es kann eine rechnerische Korrektur vorgenommen werden oder der Borgehalt durch partielles Veraschen erhöht werden.

Für die Aufnahme der Tiegel diente ein früher beschriebener Elektrodenhalter[8].

Feststellung der Nachweisempfindlichkeit

Für die Versuchsreihen wurde das günstigste ermittelte Mischungsverhältnis Graphit : LiF : AlF_3* wie 2 : 1 : 1 angewandt. Es wurden Eichreihen mit einer Matrix aus RWO-Pulver unter Zumischung von Borcarbid (B_4C) mit einem analysierten Borgehalt von 77,2% B in der Verdünnungsreihe von 3, 1, 0,1, 0,3 .... 0,001 ppm B hergestellt.

Diese Versuche brachten das erwartete Ergebnis, daß eine Nachweisgrenze von etwa 0,003 ppm ($3 \cdot 10^{-7}$%) erreicht werden konnte. Allerdings machen sich bei den geringsten Konzentrationen, wie schon erwähnt, bereits die Borspuren der Trägergraphite und auch eventuell der Zusatzchemikalien bemerkbar, so daß es empfehlenswert ist, eine Art Störlinienkorrektur anzuwenden.

Die Methode zur quantitativen Boranalyse

Für das Zünden des Lichtbogens ist es zweckmäßig, den Tiegelboden abzuflachen und die untere Gegenelektrode des Doppelbogens sowie die Kappe des Mikrographittiegels mit einer Natrium- oder Lithiumcarbonataufschwemmung zu versehen.

---

* Fluoranalysen des Aluminiumfluorids, das durch Lösen von Reinstaluminium in Flußsäure und Eindampfen auf dem Sandbad präpariert wurde, ergaben allerdings einen bemerkenswerten stöchiometrischen Fehlbetrag an Fluor gegenüber der Formel AlF_3. Nach Destillation und Titration mit $Th(NO_3)_4$ wurde ein Gehalt von 41,5% F bestimmt.

Es war erforderlich, größere Stromstärken zu verwenden, um ein Abreißen des oberen Lichtbogens im Doppelbogen zu vermeiden. Als günstigste Bedingung wurde ein Gleichstromdauerbogen von 120 V mit einer Zündstromstärke von 15 A und einer Bogenstromstärke von 12 A gefunden. Höhere Stromstärken stören wegen des zu raschen Abbrandes der Elektroden.

Das Probenmaterial wird in den Tiegel leicht eingerüttelt. In der senkrechten Tiegelachse wird mit einem Nagel ein Abzugskanal (⌀ 2 mm)

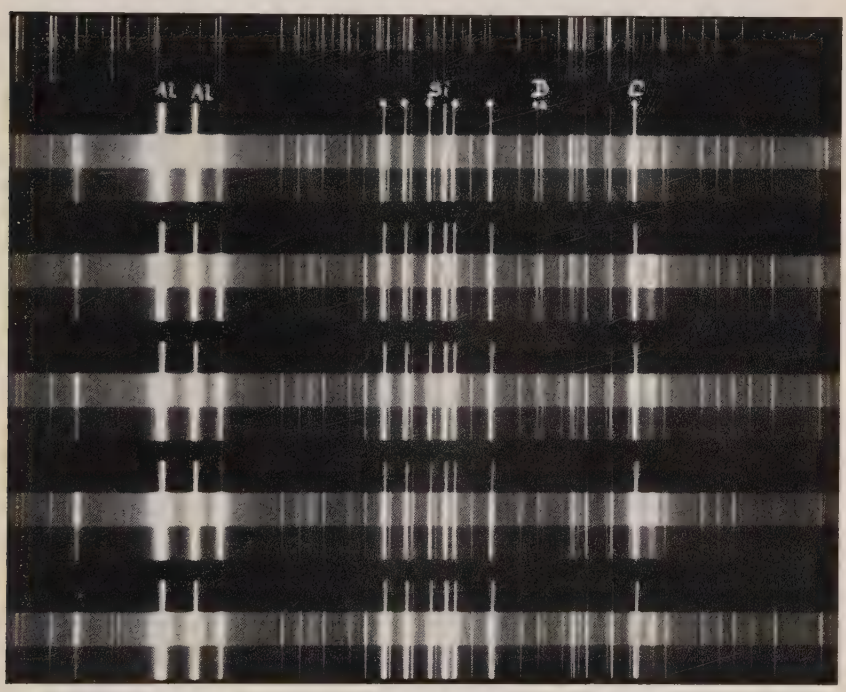


Abb. 5. Ausschnitt einer Spektralplatte im Bereich von 2450 bis 2600 Å
1 Eisenspektrum, 2 Eichprobe mit 3 ppm Bor, *2* Eichprobe mit 1 ppm Bor, *3* Eichprobe mit 0,3 ppm Bor, *5* Eichprobe mit 0,1 ppm Bor *6* Reaktorgraphit AMT (teilverascht)
Man beachte die starken Intensitäten des Borlinienduplett 2497,8 und 2496,8

angebracht und der Tiegel über eine Stunde auf eine Temperatur von 120° gebracht, um ein Verblasen der Probensubstanz zu vermeiden.

Als Bezugselement wurde Arsen in einer Konzentration von 1% in Form arseniger Säure (H_3AsO_3) dem Graphitpulver zugesetzt. Fahrdiagramme zeigten, daß Arsen ebenso wie das Bor innerhalb von 100 sec vergedampft ist.

Die angewandte Analysenmethode wird wie folgt beschrieben:

Spektrograph: Zeiss Q 24 mit Dreistufenfilter (4, 20, 100%).

Abbildungsoptik: Zwischenabbildung nach Zeiss auf 2400 Å; Zwischenblende 5, Einblenden der Bogenmitte; Spalt: 10 μ.

Elektroden: Mikrographittiegel aus Spektralkohlen RWO der Fa. Ringsdorff.

Obere und untere Gegenelektrode plangeschliffen; oberer Elektrodenabstand: 5 mm, unterer 3 mm.

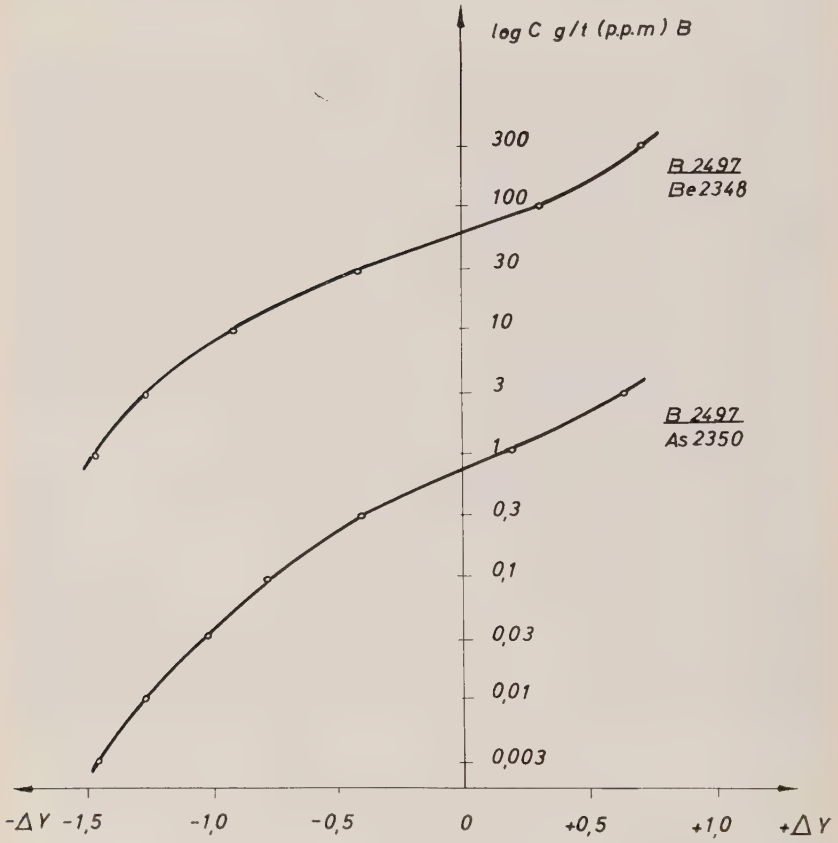


Abb. 6. Eichkurven für Bor im Kohlebogen und Doppelbogen

Anregung: Gleichstromdauerbogen 120 V; Zündstromstärke 15 A; Bogenstromstärke 12 A; kathodische Schaltung.

Photographie: Belichtungszeit 100 sec; Perutz-Platte 450 „Spektralblau"; Schaukelentwicklung mit Methol-Hydrochinon.

Auswertung: Photometrie mit Untergrundkorrektur beider Analysenlinien B 2497,7 und As 2349,8 mit Rechenbrett.

Eichproben: RWO-Pulver mit Borcarbid B_4C in den Konzentrationen 10, 3, 1, . . ., 0,001 ppm; Zusatz von 1% As bezogen auf die Analysenmischung.

Einen Ausschnitt der erhaltenen Spektren zeigt Abb. 5. Die Eichkurve ist in Abb. 6 dargestellt. Die Reproduzierbarkeit wurde bei sechs Einzelaufnahmen einer Probe mit 0,1 ppm B mit $\pm$ 5% bestimmt.

Durch partielles Veraschen der Graphitprobe läßt sich ohneweiters eine über den angegebenen Grenzwert hinausgehende Anreicherung des Bors um ein bis zwei Zehnerpotenzen erzielen. Es können somit im Extremfall noch Gehalte von 10^{-8} und sogar 10^{-9}% ohne komplizierte Totalveraschung bestimmt werden. Es bereitet so keine Schwierigkeiten, 10 oder 100 g Graphit auf eine Menge von 1 g Restgraphit zu reduzieren.

Es wurden zwei Reaktorgraphite (Probe SW und AMT) mit der beschriebenen Methode analysiert. Der Graphit AMT wurde durch partielle Veraschung um den Faktor 10 angereichert. Aus je drei Aufnahmen auf einer Platte, gemessen mit der Eichprobenserie, wurde für den einen aschenreicheren Reaktorgraphit ein Borgehalt von $8 \cdot 10^{-5}$%, für den reineren $1{,}2 \cdot 10^{-6}$% B erhalten.

Tabelle 1

Graphitsorte	ppm Bor		
	nach Messungen der Siemens-Planiawerke		nach eigenen Messungen
	kolorimetrisch	spektralanalytisch	
SW	0,75	0,90 0,85	0,8
AMT	0,02	0,03	0,012

Von der Fa. Siemens-Planiawerke AG für Kohlefabrikate (Meitlingen) wurden uns nachträglich die Werte der von Herrn Dr. *E. Golling* durchgeführten Analysen der beiden Reaktorgraphitproben mitgeteilt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 mit den eigenen Werten verglichen werden. Die gute Übereinstimmung gibt einen Anhaltspunkt über die Genauigkeit der beschriebenen Methode.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der angegebenen Methode ergibt sich für die Bestimmung von Siliziumspuren. Dieses Nichtmetall zeigt die gleiche hohe Nachweisempfindlichkeit wie das Bor, wenn man das oben erwähnte Verfahren anwendet (Bildung von SiF_4).

Für die Ermöglichung der Arbeit danken wir der Österreichischen Studiengesellschaft für Atomenergie — Wien, Herrn Doz. Dr. *M. J. Higatsberger* und Herrn Ministerialrat Dipl. Ing. *R. Renner*, für die Anregung und das Interesse Herrn Dipl. Ing. *H. Spatzek* (Graphitbergbau Kaisersberg) und für die Überlassung von zwei Reaktorgraphitproben Herrn Doz. Dr. *E. Fitzer*.

Zusammenfassung

Eine empfindliche und direkte Analysenmethode zur emissionsspektrographischen Bestimmung von Bor bis zu Konzentrationen von 10^{-8}% B in Reaktorgraphiten wurde ausgearbeitet. Es wurde die Doppelbogenmethode gewählt, die es ermöglicht, die relative Nachweisgrenze für leichtflüchtige Elemente in schwerflüchtiger Matrix durch Erhöhung der Probemenge zu steigern.

Systematische Versuche, das schwerflüchtige Borcarbid des Graphites durch eine thermochemische Reaktion in eine leichtflüchtige Verbindung überzuführen, verliefen positiv. Die Mischung von Aluminium- und Natriumfluorid (1:1) hat sich am besten bewährt. Das Bor erhält so die Leichtflüchtigkeit des Quecksilbers. Bei einer Reproduzierbarkeit von $\pm$ 5% wird im Vergleich mit anderen Analysenmethoden im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1 ppm eine gute Genauigkeit gefunden.

Summary

A sensitive and direct method of analysing reactor graphite for concentrations of boron up to 10^{-8}% has been developed. The use of the double-arc method extends the relative detectible limit for the volatile elements in the non-volatile matrix. Statistical tests demonstrate the transformation of non-volatile boroncarbide to a volatile compound by a thermochemical reaction. A mixture of 1:1 aluminiumfluoride and sodiumfluoride was added to the graphite powder. The boron becomes as volatile as mercury. In com arison with other methods there is an improved reproducibility of $\pm$ 5 percent in the range 0.01—1 ppm.

Résumé

On a élaboré une méthode d'analyse sensible et directe pour le dosage du bore par spectrographie d'émission, pour les concentrations en bore supérieures à 10^{-8}% dans les graphites des réacteurs. On a choisi la méthode à l'arc double, qui permet d'élargir les domaines relatifs de recherche pour les éléments facilement volatils dans la matrice difficilement volatile, par augmentation de la prise d'essai.

Des recherches systématiques ont conduit à transformer le carbure de bore du graphite, difficilement volatil, en un composé facilement volatil par réaction thermochimique. Ceci a lieu surtout avec un mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure de sodium. Le bore acquiert ainsi la volatilité du mercure. Avec une reproductibilité de $\pm$ 5%, on a trouvé une exactitude satisfaisante, comparable à celle des autres méthodes d'analyse dans le domaine de concentrations de 0,01 à 1 ppm.

Literatur

[1] *L. H. Ahrens*, Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates. London: 1954.

[2] *R. Böse*, Neues Jahrbuch Min. Geol. **70 A**, 467 (1936).

[3] *S. S. Cole* und *N. Q. Taylor*, J. Amer. Ceram. Soc. **18**, 82 (1935).

[4] *C. Feldmann* und *J. Y. Ellenburg*, Analyt. Chemistry **27**, 1714 (1955).

[5] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie. Bor. Weinheim/Bgstr.: Verl. Chemie. 1954.

[5a] *H. Moissan*, C. r. acad. sci., Paris **118**, 556 (1894).

[5b] *R. R. Ridgway*, Trans. Electrochem. Soc. **66**, 117 (1934).

[5c] *S. A. Tucker* und *H. J. W. Bliss*, J. Amer. Chem. Soc. **28**, 605 (1906).

[5d] *J. N. Pring* und *W. Fielding*, J. Chem. Soc. London **95**, 1497 (1909).

[5e] *P. Baumgarten* und *W. Bruns*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1232 (1941).

[6] *E. Golling*, Nucleonics **1**, 21 (1958).

[7] *F. W. Garton*, Spectrochim. Acta **9**, 297 (1957).

[8a] *I. Janda* und *E. Schroll*, Mineral. petrogr. Mitt. **7**, 118 (1959).

[8b] *I. Janda* und *E. Schroll*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 389.

[9] *M. Mitrovic*, Rec. trav. inst. recherches structure matière (Beograd) **2**, 23 (1953).

[10] *R. R. Ridgway*, Chem Eng. News **21**, 858 (1943).

[11] *H. Rüssmann*, Sonderdruck der Ringsdorff-Werke, Bad Godesberg. 1958.

[12] *M. Brandenstein*, *I. Janda* und *E. Schroll*, Anzeiger der Österr. Akademie der Wiss., math.-naturwiss. Kl. **60** (1959).

[13] *D. M. Shaw*, *O. J. Joensuu* und *L. H. Ahrens*, Spectrochim. Acta **4**, 233 (1950).

[14] *D. Shugar*, Bull. centre phys. nucl. Univ. Libre, Bruxelles **34** (1952).

Abteilung für Elektronenmikroskopie der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin und Institut für Elektronenmikroskopie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Die Anwendung der Pikrolonsäure zum Nachweis von Kupferspuren mit dem Elektronenmikroskop*

Von

E. Wiesenberger

Mit 17 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Mai 1960)

Zum Nachweis kleinster Stoffmengen müssen chemische Reaktionen — gleichgültig, welches optische System zur Untersuchung ihrer Umsetzungsprodukte dient — unter höchster Ausnutzung ihrer Empfindlichkeit ausgeführt werden. Dazu ist das Erfassen des gesamten entstehenden Nachweisproduktes notwendig. Das Reaktionsverfahren muß daher für das jeweilige Beobachtungssystem so entwickelt werden, daß sich die Reaktionsprodukte stets in einer der Beobachtung zugänglichen Weise abscheiden. Nur so ist es möglich, auch noch feinste Spuren eines Stoffes aufzufinden und seine Nachweisbarkeit unter Zuhilfenahme leistungsfähigster optischer Systeme zu steigern. Unter diesen Gesichtspunkten wurde in früheren Untersuchungen[1] gezeigt, wie die Ausführungsweise chemischer Reaktionen modifiziert werden muß, wenn man das Elektronenmikroskop zum empfindlichsten Nachweis von Stoffen anwenden will.

Es war dabei das Problem zu lösen, Reaktionen auf den in der Elektronenmikroskopie benutzten dünnen Trägerfilmen so auszuführen, daß sich die Reaktionsprodukte nur auf dem im Elektronenmikroskop sichtbaren Ausschnitt der Trägerfilmfläche bilden konnten. Die Größe dieses Flächenausschnittes ist durch die Größe der Bohrung bestimmt, die in der Objektträgerblende für den Durchgang der Elektronen vorgesehen ist. Diese hat bei den verwendeten einfach gebohrten Träger-

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

blenden einen Durchmesser von 70 μm. Die chemische Umsetzung muß sich daher auf einer Fläche von maximal 0,004 mm^2 vollziehen, damit die abgeschiedenen Reaktionsprodukte in den elektronenoptischen Beobachtungsbereich gelangen.

Solche für die Elektronenmikroskopie ausgearbeiteten neuen Verfahren ermöglichen es erst, das Elektronenmikroskop mit seinem hohen Auflösungsvermögen zum Nachweis kleinster Stoffmengen einzusetzen. Substanzmengen, die im Lichtmikroskop das Eintreten einer Reaktion gerade noch erkennen lassen, liefern hier dichte, mit größter Sicherheit nachweisbare Niederschläge. Mit Hilfe dieser Verfahren ist es daher möglich, die Erfassungsgrenzen weiter herabzusetzen und die an der Erkennungsgrenze des Lichtmikroskops ablaufenden Umsetzungen einwandfrei zu studieren.

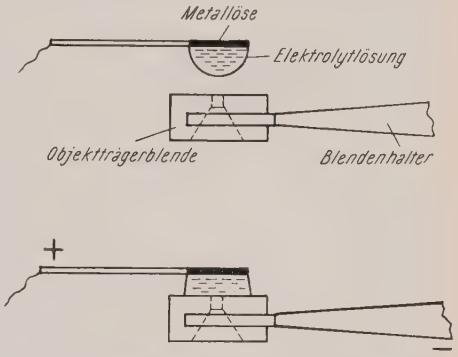


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Ausführung von Elektrolysen

Für die Aufgabe, chemische Vorgänge auf kleinsten Flächen abzuwickeln, eignen sich am besten elektrolytische Reaktionen. Aber erst durch die nachstehend beschriebene Ausführungsweise gelang es, die Elektrolyse der elektronenmikroskopischen Auswertung zugänglich zu machen. Die elektrolytischen Reaktionsprodukte werden auf einem elektrisch leitenden Kohlefilm abgeschieden. Zur Aufnahme der Elektrolytlösung dient die filmbespannte Oberfläche der Objektträgerblende, die mit Collodiumlack so isoliert wird, daß nur ein kleiner, vom Lack frei gebliebener Ausschnitt der beobachtbaren Filmfläche als Elektrode wirksam bleibt. Auf diese Weise vorbereitet, wird die Objektträgerblende dann in der auf Abb. 1 dargestellten Anordnung zur Ausführung der Elektrolyse verwendet. Sie bildet das Elektrolysiergefäß und leitet den Strom zu der im Kontakt mit dem Blendenkörper befindlichen Film-Elektrode. Verbindet man die Objektträgerblende mit dem negativen Pol einer Stromquelle, so bildet der kleine Filmausschnitt die Kathode einer elektrolytischen Zelle, während als Anode ein als Öse geformter Platindraht dient. Zum Ausführen der Elektrolyse wird die in einer Kreuzfederpinzette eingespannte Objektträgerblende auf den Objekttisch eines mit Durchleuchtungsuntersatz versehenen Stereomikroskops gebracht, während die in einem Glasrohr eingeschmolzene Platindrahtöse an ein stabiles Stativ mit Höhenverschiebung in einer Kreuztischführung montiert ist. Auf diese Weise lassen sich alle weiteren Vorbereitungen

für die Elektrolyse, wie z. B. das Aufbringen kleinster Tröpfchen der Elektrolytlösung auf den Objektträger, die Zentrierung und Höheneinstellung der Öse sowie die Überwachung des Elektrolysenvorganges sehr genau ausführen. Zum Schutz gegen Verunreinigungen durch Staubteilchen und zur Verminderung des Eindunstens der Lösung wird die Versuchsanordnung in eine aus Plexiglas hergestellte Feuchtkammer eingeschlossen. Die im Inneren der Kammer durch ausgelegte, stark befeuchtete Filtrierpapierstreifchen hervorgerufene Dampfatmosphäre macht es möglich, Lösungströpfchen in der Größe von 0,5 bis 1 μl über eine Reaktionszeit von zwei bis drei Stunden zu elektrolysieren. Abgedeckt ist die Kammer mit einem abnehmbaren Glasobjektträger, der zum verzerrungsfreien Beobachten der Filmfläche durchbohrt ist.

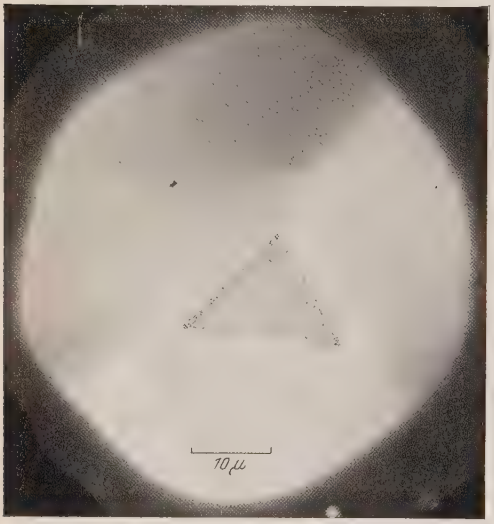


Abb. 2. Kupferbelegte Elektrodenfläche ($F = 0{,}00011$ mm^2). Übersichtsbild der Bohrung einer Objektträgerblende

Die bisher ausgeführten, zahlreichen Versuche zeigten, daß die Elektrolyse bei genauer Beachtung aller für den Ablauf der Reaktionen erforderlichen Bedingungen auch ein der Elektronenmikroskopie zugängliches, empfindliches Nachweisverfahren darstellt. Die elektrolytischen Niederschläge weisen jedoch nicht genügend charakteristische Merkmale auf, um bereits an dem Erscheinungsbild der einzelnen Teilchen mit Sicherheit erkannt werden zu können. Es war daher notwendig, über die im Elektronenmikroskop durch Elektronenbeugung mögliche Kennzeichnung hinaus nach einer chemischen Identifizierung zu suchen. Außerdem interessierte die Frage, ob eine chemische Reaktion mit charakteristischem Reaktionsprodukt überhaupt an so kleinen Niederschlagsmengen möglich ist. Die chemische Identifizierung der bereits auf dem Trägerfilm liegenden winzigen Teilchen eines elektronenoptischen Objektes ist sehr schwierig, weil die geringe Festigkeit des Trägerfilms nur die einfachsten chemischen Operationen zuläßt und Manipulationen mit den aufgebrachten Stoffen unmöglich sind. Es läßt sich daher nur versuchen, durch das Einwirken von Gasen und Dämpfen unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen

sowie durch die Behandlung mit Lösungen und Lösungsmitteln eine kennzeichnende Veränderung des Objektes zu bewirken. Für den Nachweis auf dem Trägerfilm ist ferner wichtig, daß ein entstandenes Reaktionsprodukt an der Stelle auf dem Film verbleibt, an der es sich aus dem Objekt entwickelt hat.

Überprüft man, welche Möglichkeiten es gibt, um die durch Elektrolyse auf dem Trägerfilm erzeugten Metallniederschläge durch eine Reaktion nachzuweisen, so ist zunächst der Versuch naheliegend, aus den Metallteilchen die üblichen, aus Metallsalzlösungen erhältlichen, charakteristischen Nachweisprodukte zu gewinnen. In einer vorangegangenen Mitteilung[2] wurde in diesem Zusammenhang an Nickel- und Kupferteilchen gezeigt, daß eine solche Umsetzung ohne vorheriges Lösen des Metallniederschlages gelingt. Aus der Nickelfällung wurde die nadelförmig kristallisierende Innerkomplexverbindung des Dimethylglyoxims und aus den Kupferteilchen das Salz der Pikrolonsäure bzw. die Innerkomplexverbindung des Cupferrons erhalten. Die entstandenen Reaktionsprodukte bilden eindrucksvolle, für den Nachweis gut geeignete Erscheinungsformen.

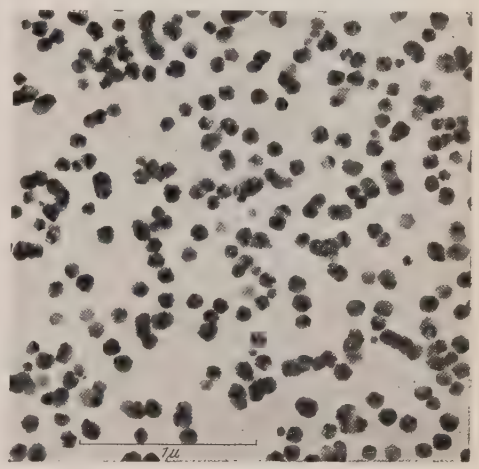


Abb. 3. Kupferteilchen, aus einer schwefelsauren Lösung von Kupfersulfat elektrolytisch abgeschieden

Auf Grund dieser orientierenden Ergebnisse wird zur Zeit die allgemeine Anwendbarkeit dieses Reaktionsprinzips untersucht, wobei besonders organische Metallverbindungen mit ausgezeichneten Kristallisationseigenschaften berücksichtigt werden sollen.

In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, die Pikrolonsäure zum Nachweis der auf die Filmelektrodenfläche gefällten Kupferniederschläge zu verwenden.

Der Nachweis des Kupfers, das in Lösung als Sulfat vorlag, wird in zwei Teiloperationen ausgeführt:

A. Die elektrolytische Fällung des Kupfers auf dem Trägerfilm unter Anwendung der in Abb. 1 dargestellten Elektrolysenanordnung und die elektronenoptische Abbildung des elektrolytischen Kupferniederschlages.

B. Die Umsetzung des auf der Elektrodenfläche nach A aufgebrachten Kupferniederschlags mit Pikrolonsäure und die elektronenoptische Abbildung des entwickelten Reaktionsproduktes.

Abb. 4. Kupferpikrolonat aus der Reaktion elektrolytisch gefällter Kupferteilchen mit Pikrolonsäure

A. Die Elektrolyse

Ein Mikroliter der schwefelsauren Kupfersulfatlösung, die 2 ml mehrfach destillierte konzentrierte Schwefelsäure in 100 ml enthält, wird als hängender Tropfen auf die über der Objektblende angeordnete Platinöse aufgebracht. Durch Senken der Öse setzt man das Tröpfchen der Elektrolytlösung auf den Präparatträger auf und stellt so die Verbindung zwischen der Öse als Anode und dem als Kathode wirkenden Filmausschnitt her. Die Elektrolyse wird dann nach dem Schließen des Stromkreises durch Einstellen der erforderlichen Spannung in Gang gesetzt und in der geschlossenen Feuchtkammer ausgeführt. Nach Beendigung der elektrolytischen Reaktion wird die Elektrolytlösung durch reinstes destilliertes Wasser ver-

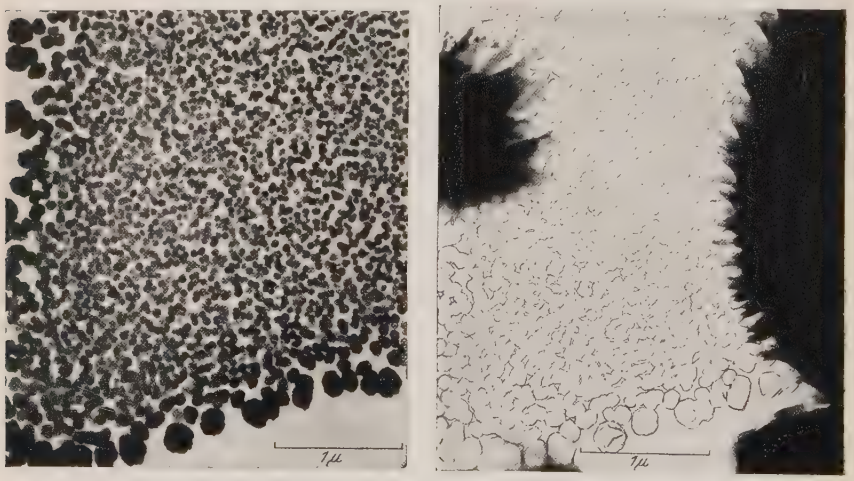


Abb. 5. Reaktion elektrolytisch abgeschiedener Kupferteilchen mit Pikrolonsäure. *a* Kupferteilchen vor der Reaktion. *b* Kohlehüllen der Kupferteilchen und Kupferpikrolonat nach der Reaktion

drängt, indem man mit einem Glasfaden kleinste Wassertröpfchen auf einer Seite aufbringt und auf der gegenüberliegenden die gleiche Menge mit einer Kapillare wieder abzieht. Dieser Vorgang wird unter Stromdurchgang etwa 8- bis 10mal wiederholt. Zum Gewinnen des Niederschlages wird die nach dem Absaugen des letzten Tröpfchens des Waschwassers zwischen der Öse und dem Objektträger verbliebene Flüssigkeitssäule durch seitliches Abziehen der Öse entfernt. — Der elektrolytische Kupferniederschlag ist nun für die Beobachtung im Elektronenmikroskop bereit.

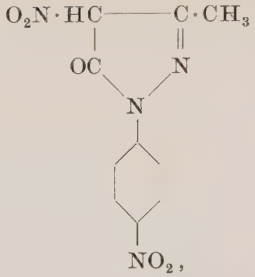
Abb. 6. Kupferpikrolonat mit Restteilchen von Kupfer auf der Elektrodenfläche (Versuch 1)

Abb. 2 zeigt ein Beispiel einer solchen kupferbelegten dreieckigen Elektrodenfläche. Hier ist die ganze filmüberspannte Blendenbohrung (Durchmesser = 70 μm) zu sehen. Die Randzone des Films erscheint dunkler als die Innenfläche, weil sie noch mit dem die Oberfläche des Blendenkörpers isolierenden dicken Collodiumlack überzogen wurde. Die übrige, hellere Fläche des Films — außer der Dreieckfläche — ist dagegen mit einem dünneren Lack isoliert. Die Kupferteilchen, die in ihrer Gesamtheit auf dem Übersichtsbild lediglich als dunkler, strukturierter Niederschlag erscheinen, zeigen bei höherer Vergrößerung gewöhnlich die in Abb. 3 sichtbaren Kristallformen.

B. Die Reaktion mit Pikrolonsäure

Zur Umsetzung des auf dem Trägerfilm befindlichen Kupferniederschlages wird ein Tröpfchen der Pikrolonsäurelösung auf die Objektträgerblende aufgebracht. Nach der Reaktion, die meist unmittelbar nach der Berührung des Kupfers mit der Pikrolonsäure einsetzt, wird das Reaktionsprodukt ähnlich wie bei der Elektrolyse mit destilliertem Wasser gewaschen. Ein völliges Absaugen des Tropfens vor Beendigung des Waschvorganges muß vermieden werden; erst der letzte Tropfen des Waschwassers wird vorsichtig mit einer langsam saugenden Kapillare abgesaugt. Danach wird das Präparat im Elektronenmikroskop beobachtet.

Die Pikrolonsäure



ein 1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitro-3-methyl-pyrazolon-(5), wurde von *Kisser*[3] zum mikrochemischen Nachweis von Calcium, Kupfer und Blei empfohlen. Die Salze dieser Metalle zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit, ihr gutes Kristallisationsvermögen und günstige Entstehungsbedingungen aus. Diese Eigenschaften und die Neigung der Pikrolonate, große Kristalle zu bilden, ließen die Pikrolonsäure zur Identifizierung der auf einem Trägerfilm abgeschiedenen Kupferspuren geeignet erscheinen.

Abb. 7. Wie Abb. 6, bei höherer elektronenoptischer Vergrößerung abgebildeter Objektbereich

Für die Versuche wurde eine wäßrige, durch Erhitzen auf dem Wasserbad gesättigte Pikrolonsäurelösung verwendet, weil nach *Kisser* eine konz. Pikrolonsäurelösung die Kristallbildung des Kupferpikrolonates aus verd. Lösung fördert. Vor dem Gebrauch wurde die Säurelösung nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur durch ein Blaubandfilter filtriert.

Erstes Ziel der Versuche war, die Reaktionsfähigkeit des als Metall vorliegenden Kupfers mit der Pikrolonsäure festzustellen. Es wurden daher Kupferniederschläge unmittelbar nach ihrer elektrolytischen Abscheidung auf dem Trägerfilm mit einem 1 μl großen Tröpfchen der Pikrolonsäure versetzt und darauf im Elektronenmikroskop beobachtet. Nach einer Einwirkungsdauer von zwei Minuten waren keine Kupferteilchen mehr vorhanden, und an ihrer Stelle lag ein eindrucksvolles Kristallisationsprodukt auf dem Film. Abb. 4 zeigt ein solches Pikrolonat, das sich aus den auf einer dreieckförmigen Elektrodenfläche abgeschiedenen Kupfer-

teilchen entwickelt hat. Damit war das Eintreten der Reaktion bewiesen.

Es kam nun darauf an, eine Reaktionsweise zu finden, die es ermöglicht, außer dem aus einem Metall gebildeten Reaktionsprodukt auch die Abbildung der Teilchen und die Elektronenbeugung zur Identifizierung des elektrolytisch gefällten Metallniederschlages zu benutzen. Dazu ist vor Ausführung der Reaktion die Bestrahlung im Elektronenmikroskop erforderlich. Die Einwirkung der Elektronen muß aber zeitlich beschränkt

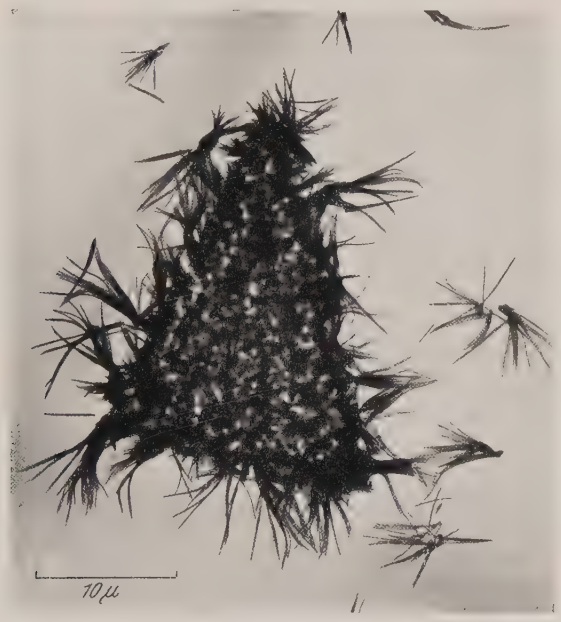


Abb. 8. Kupferpikrolonat (Versuch 2)

sein, weil die im Elektronenmikroskop durch die Bestrahlung entstehenden polymeren Kohlenwasserstoffe die Objekte mit einer immer dicker werdenden Schicht umhüllen und eine anschließende Reaktion mit dem Metall verhindern. Behandelt man solche umhüllte Teilchen mit einem Lösungsmittel, so kann die Objektsubstanz — sofern die Umhüllungsschicht für die Durchlässigkeit von Flüssigkeiten nicht zu dick ist — aus der Kohlehülle herausgelöst werden. Die vom Lösungsmittel nicht angegriffenen, durchstrahlbaren Hüllen bleiben dann zurück und werden als Abdrucke der ursprünglich vorhandenen, substanzgefüllten Objekte im Elektronenmikroskop abgebildet. *König*[4] hat diese im Elektronenmikroskop unerwünschte, aber unvermeidbare Reaktion der Elektronen mit den stets vorhandenen Rest-Kohlenwasserstoffen in einer eigenen einfachen

Glimmentladungsanlage präparativ ausgenutzt und die an der Oberfläche der Objekte entstehenden „Kohlehüllen" zur Abbildung kleiner Teilchen verwendet.

Abb 5*a* und *b* zeigen einen Kupferniederschlag, dessen dicht aneinander liegende große Teilchen den Kohlehülleneffekt deutlich erkennen lassen. Die Abb. *a* und *b* stellen den gleichen Bildausschnitt dar. Während *a* die bestrahlten Kupferteilchen wiedergibt, sind in *b* die nach der Einwirkung der Pikrolonsäurelösung zurückgebliebenen kupferfreien Kohlehüllen dieser Teilchen festgehalten. Die schwarzen, an den Rändern ge-

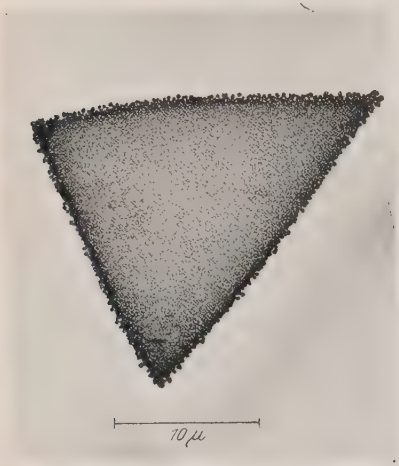


Abb. 9. Elektrodenfläche mit elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer (Versuch 3)

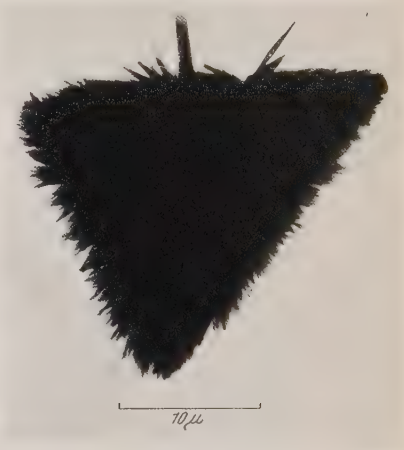


Abb. 10. Kupferpikrolonat, aus der in Abb. 9 dargestellten Kupferabscheidung entstanden (Versuch 3)

zackten Objektbereiche sind Bruchteile des durch die große Kupfermenge sehr dichten und unförmig entwickelten Reaktionsproduktes.

Dieser und ähnliche Versuche ließen erkennen, daß die Pikrolonatbildung trotz der im Elektronenmikroskop auftretenden Kohlenstoffschichten auch dann eintritt, wenn die Bestrahlung nicht länger als sieben Minuten dauert. Bei den meisten Versuchen wurden die Kupferniederschläge nur drei bis fünf Minuten der Einwirkung der Elektronen ausgesetzt.

Bei der Beobachtung der Pikrolonsäurereaktion stellte sich heraus, daß das Umsetzungsprodukt sein Aussehen änderte, je nachdem, ob es sich um bestrahltes oder um unbestrahltes Kupfer handelte. Auch verhielt sich das Reaktionsprodukt, wenn die Pikrolonsäure mit einem Glasfaden auf die Objektträgerblende aufgesetzt wurde, anders, als wenn dazu die bei der Elektrolyse gebräuchliche Platinöse benutzt wurde. Aus der Variation dieser Bedingungen ergab sich folgende Versuchsreihe:

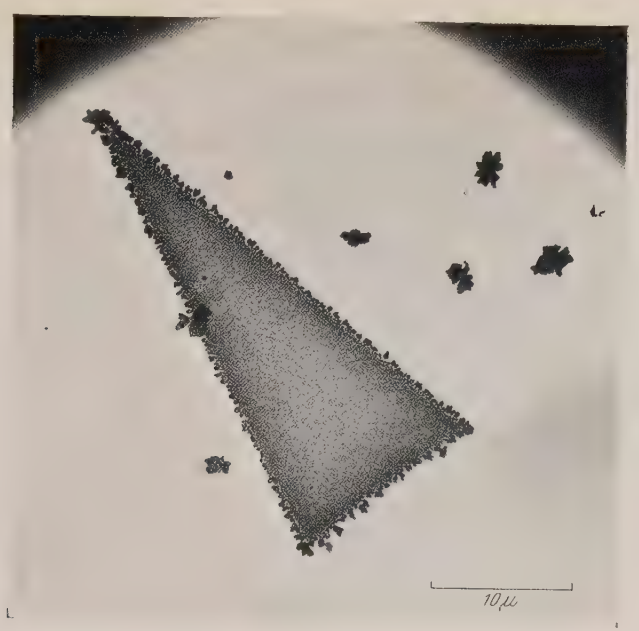


Abb. 11. Elektrodenfläche mit elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer (Versuch 4)

Abb. 12. Kupferpikrolonat, aus der in Abb. 11 dargestellten Kupferabscheidung entstanden (Versuch 4)

1. Unmittelbar nach der Elektrolyse und ohne Elektronenbestrahlung wird das abgeschiedene Kupfer durch Aufsetzen eines an einem Glasfaden hängenden Tröpfchens der Lösung mit der Pikrolonsäure in Berührung gebracht. Die Pikrolonsäure wird nach einer Einwirkungsdauer von 30 Sekunden durch Waschen entfernt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich dann in eigentümlich entwickelten, büschelförmigen Kristallen ab. Abb. 6 zeigt das gesamte entstandene Pikrolonat, während Abb. 7 einen bei höherer Vergrößerung aufgenommenen Ausschnitt des Präparates darstellt. Neben den dünn auslaufenden Enden der fadenartigen Kristalle sind noch die an der Reaktion nicht beteiligten Restteilchen des Kupfers zu erkennen.

Abb. 13. Kupferpikrolonat, aus $1 \cdot 10^{-10}$ g Kupfer entstanden

2. Der Versuch wird in gleicher Weise wie der erste ausgeführt, nur wird der Pikrolonsäuretropfen mit einer Platinöse, wie sie für die Elektrolyse verwendet wurde, auf den Trägerfilm aufgesetzt. Die Öse bleibt während der Reaktionsdauer (30 Sekunden) und während des Waschvorganges mit der Lösung in Berührung. Der Stromkreis der Elektrolysenordnung ist hierbei unterbrochen. Das Ergebnis dieses Versuches vermittelt Abb. 8.

Abb. 14. Kupferpikrolonat, aus $5 \cdot 10^{-11}$ g Kupfer entstanden

3. Jetzt werden die Kupferteilchen vor der Reaktion mit der Pikrolonsäure im Elektronenmikroskop bestrahlt. Versetzt man den so vorbehandelten Niederschlag nach der in 1 beschriebenen Weise mit Pikrolonsäure, so entwickelt sich bei unveränderter Reaktionsdauer aus der in Abb. 9 dargestellten Kupferabscheidung ein sehr dichtes, für Elektronen undurchlässiges Reaktionsprodukt. Es bedeckt, wie aus der Abb. 10 hervorgeht, als dicke Schicht die ganze Elektrodenfläche, und nur die aus den Rändern herausgewachsenen Kristallspitzen kennzeichnen die kristalline Struktur des Niederschlages.

4. Schließlich wird die Pikrolonsäure auf eine bestrahlte Kupferfällung wie im Versuchsbeispiel 2 mit der Platinöse aufgebracht, und es entsteht eine schöne, aus Nadelbüscheln und -bündeln bestehende kristalline Fällung. Die in Abb. 11 auf der Elektrodenfläche sichtbaren Kupferteilchen verwandeln sich beim Zusammentreffen mit der Pikrolonsäurelösung fast augenblicklich in das Pikrolonat, das sich innerhalb von 20 Sekunden über die ganze Fläche und über die Ränder hinaus in eindrucksvollen, charakteristischen Kristallformen entwickelt (Abb. 12).

Abb. 15. Objektbereich aus Abb. 12, bei höherer elektronenoptischer Vergrößerung abgebildet

Vergleicht man die Abbildungsergebnisse, so ist der Unterschied zwischen den Reaktionsprodukten der verschiedenen Versuchsausführungen ganz offensichtlich. Ein Einfluß, der auf verschiedenen Kupfermengen beruht, dürfte nicht bestanden haben, weil die vier Elektrodenflächen mit 0,00023, 0,00021, 0,00024 und 0,00025 mm^2 praktisch gleich groß waren und zur Elektrolyse bei einer Reaktionszeit von 6 Minuten und einer annähernd vergleichbaren Stromdichte in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-3}$ A/cm^2 stets 1 μl der Lösung mit einem Kupfergehalt von $5 \cdot 10^{-9}$ g angewandt wurde. Die unvermeidlichen Schwankungen, die beim Dosieren so kleiner Flüssigkeitsmengen durch die Gewichtsbestimmung eintreten, sind zu gering, um das Wachstum der Reaktionsprodukte so weitgehend verändern zu können. Die Pikrolonsäure, von der stets 1 μl der gleichen Lösung zur Reaktion gebracht worden war, liegt

Abb. 16. Objektbereich aus Abb. 13, bei höherer elektronenoptischer Vergrößerung abgebildet

in einem so großen Überschuß vor, daß die Dosierungsfehler nicht ins Gewicht fallen. Die Einflüsse auf die Entwicklung der Niederschläge mußten daher anderer Natur sein und dürften nur in der Art des Aufbringens der Pikrolonsäure sowie in der Vorbehandlung der Kupferniederschläge liegen. Daß derart geringfügige Änderungen der Reaktionsbedingungen eine so einschneidende Wirkung auf das Aussehen der Fällungsprodukte haben, erscheint erstaunlich. Ein Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung läßt sich hier nur finden, indem man Unterschiede und Ähnlichkeiten in den einzelnen Abbildungen den jeweiligen Versuchsbedingungen zuordnet, was im folgenden versucht wird.

Abb. 17. Objektbereich aus Abb. 14, bei höherer elektronenoptischer Vergrößerung abgebildet

Die Reaktionsprodukte der Versuche 1 und 2 (Abb. 6 und 8) sind einander nicht ähnlich, obwohl zur Reaktion in beiden Fällen unbestrahltes Kupfer vorlag. Der Unterschied lag lediglich in der Aufbringungsart der Pikrolonsäure. Es scheint, daß sich die Gegenwart der Platinöse sowohl auf die Intensität der Fällung als auch auf die Kristallbildung günstig auswirkt.

Auch bei den bestrahlten Kupferfällungen der Versuche 3 und 4 (Abb. 10 und 12) ist der Einfluß der Platinöse auf die Entwicklung der Niederschlagsform sichtbar.

Bei dem Versuch 3 (Abb. 10) fällt im Vergleich zu Versuch 1 (Abb. 6) die intensive Fällung auf. Da in diesen beiden Fällen die Pikrolonsäure mit dem Glasfaden aufgebracht wurde, muß das Entstehen der erhöhten Menge des Reaktionsproduktes im Versuch 3 (Abb. 10) eine Folge der Bestrahlung des Kupfers sein.

Diese Auswertung der Versuchsergebnisse läßt zwangsläufig die im Versuch 4 (Abb. 12) angewandte Ausführungsweise der Reaktion am geeignetsten erscheinen. Die sich ergänzenden günstigen Einflüsse der Bestrahlung und der Anwesenheit der Platinöse bei der Umsetzung mit der Pikrolonsäure sind für die Kristallbildung förderlich und liefern ein in schönen, charakteristischen Formen auftretendes Reaktionsprodukt, wie die Abbildung zeigt. Das Verfahren ermöglicht so, vor der Abbildung des mit Pikrolonsäure erzeugten Reaktionsproduktes auch die ursprüng-

lich vorhandenen Kupferteilchen im Elektronenmikroskop zu beobachten Die gute Reproduzierbarkeit, die sich aus vielen Wiederholungen ergab, ließ sogar eine Reaktion an noch kleineren Kupfermengen zu. Das Kupfer wurde hier wie bei den früheren Versuchen aus einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung zuerst elektrolytisch auf dem Trägerfilm niedergeschlagen, dann elektronenoptisch abgebildet und schließlich nach dem Versuchsbeispiel 4 in das Pikrolonat übergeführt.

Abb. 13 zeigt die Gesamtansicht einer 0,00015 mm^2 großen Elektrodenfläche mit Pikrolonatkristallen, die aus einer vorher darauf vorhanden gewesenen Kupfermenge von $1 \cdot 10^{-10}$ g entstanden sind. In Abb. 14 hingegen ist das auf gleiche Weise auf einer 0,00014 mm^2 großen Elektrodenfläche aus einer Kupfermenge von $5 \cdot 10^{-11}$ g entstandene kristalline Umsetzungsprodukt der Pikrolonsäure dargestellt.

Die Abb. 15, 16, 17 sind bei höherer elektronenoptischer Vergrößerung aufgenommene Ausschnitte aus den in Abb. 12, 13 und 14 in Gesamtansicht wiedergegebenen Präparaten. Ein Vergleich der abgebildeten Kristallformen läßt die Ähnlichkeit der aus verschieden großen Kupfermengen gewonnenen Niederschläge erkennen. Die Überführung des Kupfers in die charakteristischen und eindrucksvollen Erscheinungsformen seines Pikrolonates ist daher ein wertvoller Beitrag zur sicheren Identifizierung so kleiner Stoffmengen.

Zusammenfassung

Es wurden Versuche ausgeführt, um Kupferspuren, die auf dem Trägerfilm des elektronenmikroskopischen Objektträgers elektrolytisch gefällt waren, durch Umsetzung mit Pikrolonsäure nachzuweisen. Zur Prüfung der Reaktionsbedingungen diente eine Versuchsreihe, deren Ergebnisse die beste Ausführungsweise des Verfahrens vermitteln. Zunächst wurden größere Kupfermengen von $5 \cdot 10^{-9}$ g angewandt und deren Reaktionsprodukte in elektronenoptischen Aufnahmen festgehalten. Nach anschließendem, allmählichem Verkleinern der Kupfermenge wird als Beispiel der Nachweis von $1 \cdot 10^{-10}$ g Kupfer erbracht und als vorläufige Grenze des Verfahrens der Nachweis von $5 \cdot 10^{-11}$ g Kupfer angegeben. An Abbildungen bei höheren Vergrößerungen läßt sich die Ähnlichkeit der schönen und eindrucksvollen kristallinen Nachweisprodukte zeigen.

Summary

Experiments were conducted to detect traces of copper, which had been precipitated electrolytically on the carrier film of the electron microscope slide, by reaction with picrolonic acid. The reaction conditions were determined by a series of trials, whose results revealed the most favorable procedure. In the beginning larger quantities of copper ($5 \cdot 10^{-9}$) were taken and their reaction products were recorded in electron optical photographs. After subsequent gradual diminution of the amount of copper, it was found possible

to detect $1 \cdot 10^{-10}$ g of copper, and the provisional limit of the procedure was given as the detection of $5 \cdot 10^{-11}$ g copper. The similarity of the beautiful and impressive crystalline detection products is shown in the highly enlarged photographs.

Résumé

On a effectué des expériences pour rechercher, par décomposition avec l'acide picrolonique, les traces de cuivre qui sont précipitées électrolytiquement sur le film-support de l'objectif du microscope électronique. Pour vérifier les conditions de la réaction, on s'est servi d'une série d'expériences dont les résultats mettent en valeur les meilleurs procédés. On a d'abord appliqué des quantités de cuivre supérieures à $5 \cdot 10^{-9}$ g, dont les produits de réaction tiennent sur la photographie électronique. Après réductions correspondantes successives des quantités de cuivre, on a pris comme exemple de recherche $1 \cdot 10^{-10}$ g de cuivre et comme limite provisoire du procédé de recherche on a donné $5 \cdot 10^{-11}$ g de cuivre. Sur les images à plus grand agrandissement, on peut montrer la similitude de produits cristallins particulièrement beaux et remarquables.

Literatur

[1] *E. Wiesenberger*, Z. wiss. Mikroskop. mikroskop. Techn. **62**, 163 (1955); Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 527.

[2] *E. Wiesenberger*, IV. Intern. Kongreß f. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958, Verhandlungen, Band I, 769, Berlin: Springer-Verlag. 1960.

[3] *J. Kisser*, Mikrochem. **1**, 25 (1923).

[4] *H. König*, Naturwiss. **35**, 261 (1948).

Laboratoires de Chimie Minérale, de Chimie Analytique et de Microchimie,
Université de Genève

Electrophorèse sur papier des cations minéraux en présence d'agents complexants*

Par

P.-E. Wenger, I. Kapétanidis et **W. von Janstein**

Avec 1 Figure

(Reçu le 17 mai 1960)

En parcourant la bibliographie chimique, on s'aperçoit facilement que l'électrophorèse sur papier des ions minéraux, moins avancée que celle des corps organiques, est encore en plein développement.

On pourrait peut-être attribuer les raisons de ce retard au fait que les succès impressionants obtenus dans le domaine organique ont poussé les chercheurs à transposer sans autre les mêmes méthodes dans le domaine minéral. Il est pourtant évident que les techniques de l'électrophorèse organique sont en général insuffisantes dans le cas des ions minéraux. En effet, ces derniers se prêtent mieux à des transformations chimiques (formation de complexes p. ex.) ce qui facilite, par la suite, leur séparation.

Ainsi que toute méthode en évolution, l'électrophorèse sur papier des corps minéraux présente encore de nombreux points faibles, dont nous ne relèverons ici que les plus importants. Souvent, les études sont effectuées d'une façon peu systématique et trop empirique. Certains auteurs n'attachent pas toute l'importance due à la qualité de l'appareillage servant à fournir le courant continu stabilisé. En ce qui concerne les dispositifs d'électrophorèse, nous nous permettons de faire remarquer que, parfois, leur simplicité a été poussée un peu trop loin, de sorte que leurs défauts sont évidents. Aussi, la reproductibilité des résultats n'est-elle point garantie dans ces cas.

Le rôle que peuvent jouer les facteurs température, évaporation par l'«effet Joule» et p_H de l'électrolyte est fréquemment ignoré ou négligé.

* Dédié à l'occasion du 100me anniversaire de la naissance de *Friedrich Emich.*

Enfin, le nombre des agents complexants étudiés est étonnamment restreint par rapport au nombre total de ces composés connus et utilisés actuellement en analyse.

Schwarzenbach[1] démontra l'importance que peuvent avoir en chimie analytique les acides alcoylène-diamine-tétracétiques renfermant dans leur chaîne centrale des hétéroatomes tels l'oxygène, le soufre ou l'azote.

Nous avons déjà eu l'occasion d'étudier deux de ces corps, en vue de la séparation du thorium d'avec les terres rares[2].

Le présent travail constitue une étude systématique de l'effet que peut avoir l'acide β,β'-diaminodiéthyléther-N,N′-tétracétique sur l'électrophorèse des ions argent, mercure et plomb, aux divers p_H.

Appareillage

a) Générateur de tension stabilisée, 0—450 V (à $\pm$ 0,5% près), Heathkit, modèle P. S.-3.

b) Appareil d'électrophorèse (voir Figure 1). Une intense circulation d'eau thermostatisée à 20 $\pm$ 0,2° C assure le réfroidissement des

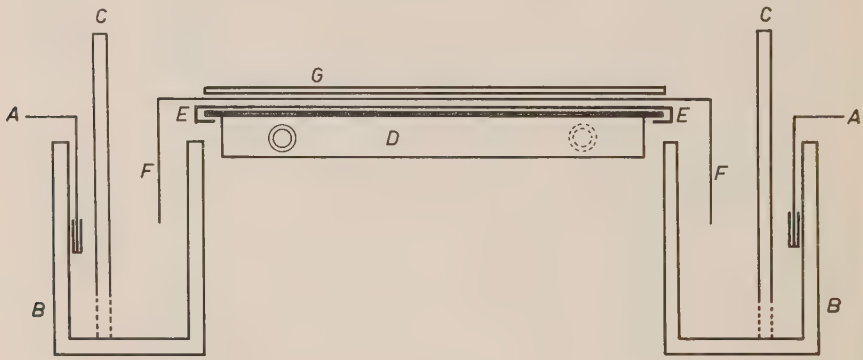


Fig. 1

A Electrodes de platine, *B* Cuves en PVC, *C* Diaphragmes en PVC; comportent une ouverture à leur partie inférieure. La diffusion entre les deux compartiments de la cuve est faible, *D* Table de laiton, thermostatisée par une circulation d'eau à 20°, *E* Feuille de polyéthylène, *F* Papier filtre, *G* Plaque de verre

bandes de papier posées sur la table *D*. La feuille de polyéthylène *E*, ainsi que la plaque de verre *G* sont recouvertes de «Desicote» Beckman. De cette manière, nous obtenons une constance de température très bonne et l'évaporation de l'électrolyte est réduite au minimum.

c) Micropipettes en capillaire de polyéthylène.

d) Vaporisateurs permettant d'obtenir une dispersion très fine du réactif (Bender & Hobein AG.).

e) p_H-mètre Metrohm, modèle E 187.

Réactifs

a) Papier, Whatman n° 1.

b) Nitrate d'argent, solution à 1,575 g/100 ml (Merck, pro analysi).

c) Nitrate de plomb, solution à 1,600 g/100 ml (Merck, pro analysi).

d) Nitrate de mercure-II, solution à 1,619 g/100 ml (préparée par action d'acide nitrique concentré Merck, pro analysi, sur la quantité calculée de mercure distillé).

Tableau 1

Sol.	Contient	Concentration	pH*
1	$HClO_4$	0,2 *M*	2,02
	KNO_3	18,200 g/l	
2	Biphtalate de K	20,422 g/l	3,06
	$HClO_4$	0,04 *M*	
	KNO_3	10,110 g/l	
3	Biphtalate de K	20,422 g/l	3,96
	KNO_3	10,110 g/l	
4	CH_3COOH	0,063 *M*	4,86
	CH_3COOK anhydre	9,814 g/l	
	KNO_3	3,842 g/l	
5	CH_3COOH	0,0063 *M*	5,82
	CH_3COOK anhydre	9,814 g/l	
	KNO_3	9,403 g/l	
6	$H_2N(CH_2)_2NH_2$ anhydre**	6,010 g/l	7,00
	HNO_3	0,150 *M*	
7	$H_2N(CH_2)_2NH_2$ anhydre	6,610 g/l	8,06
	HNO_3	0,120 *M*	
	KNO_3	7,079 g/l	
8	NH_4NO_3	8,005 g/l	9,20
	NH_4OH	0,063 *M*	
	KNO_3	3,842 g/l	
9	$KHCO_3$	6,406 g/l	9,92
	K_2CO_3	5,529 g/l	
	KNO_3	1,618 g/l	
10	$C_2H_5NH_2$***	9,380 g/l	11,02
	HNO_3	0,08 *M*	
11	KOH	0,02 *M*	12,02
	KNO_3	18,200 g/l	

* Après dilution avec un volume égal d'eau.

** Produit Fluka AG. puriss.

*** Libéré à partir du chlorhydrate (Fluka AG. puriss.) par distillation en présence de soude caustique.

e) Acide β,β'-diaminodiéthyléther-N,N'-tétracétique, mis aimablement à notre disposition par la maison J. R. Geigy AG. que nous tenons à remercier. Il sera désigné dorenavant comme acide DDTA.

f) Solutions-tampon. Elles ont été préparées à l'aide de corps réagissant le moins possible avec les métaux étudiés (formation de précipités ou de complexes trop stables). Pour cette raison, les chlorures, les sulfates, les phosphates et les citrates ont été exclus.

A l'exception de l'éthylamine et de l'éthylènediamine, provenant de la maison Fluka AG., tous les autres réactifs étaient des produits Merck, pro analysi. L'eau utilisée à la préparation des solutions-tampon était bidistillée et exempte d'anhydride carbonique.

Nous résumons, au Tableau I, la composition initiale des solutions en question. Celles-ci sont diluées dans le rapport de 1 : 1 au moment de l'emploi.

Technique d'électrophorèse

L'électrolyte, contenant la solution-tampon et de l'acide DDTA à la concentration de 0,1 mole/l, se prépare de la manière suivante: On pèse $0{,}03363 \cdot V$ g d'acide DDTA (V = volume final de la solution que l'on veut préparer) que l'on dissout dans un petit volume d'eau. Ensuite, à l'aide de potasse caustique concentrée, on ajuste le p_H de la solution tout près de la valeur à laquelle on désire effectuer l'expérience. On ajoute encore à la solution ainsi obtenue, $V/2$ ml de tampon concentré du même p_H et l'on complète à V ml. Le p_H final est vérifié au p_H-mètre.

On place l'électrolyte dans les deux cuves en prenant soin que les niveaux soient à la même hauteur afin d'éviter un siphonage. Le papier est trempé pendant 30 minutes dans le même électrolyte, puis pressé entre deux feuilles de papier-filtre, à l'aide d'un poids constant (500 g).

L'électrophorèse terminée, l'on sèche le papier et l'on révèle les cations à l'aide d'une solution diluée de sulfure d'ammonium. D'autre part, on mélange les électrolytes anodique et cathodique, avant de commencer une nouvelle expérience.

Tous nos essais ont été effectués à 20° C, avec une différence de potentiel de 21,5 V/cm, appliquée sur une longueur totale de 15 cm, pendant 30 minutes. Etant donné les différences de migration que l'on observe suivant la position initiale des ions sur le papier filtre[3,4], nous avons appliqué la solution des cations (0,005 ml) au centre du papier.

Résultats

1° Argent. Cet élément migre fortement vers la cathode, dans la région de p_H 2 à 7, mais il donne une comète. La vitesse de migration diminue au fur et à mesure que le p_H augmente. Jusqu'au p_H 6, la plus grande partie du métal se trouve concentrée à la tête de la comète. Par

contre, pour les p_H 6 et 7, nous observons une répartition uniforme du cation sur toute la surface de la tache.

Au p_H 8, on a une migration vers les deux pôles; l'argent migre d'une façon très irrégulière. Il semble qu'un complexe prend naissance à partir de ce moment. Enfin, pour les p_H 9 à 12, une migration anodique a lieu et l'on obtient un «spot» bien déterminé. La vitesse de migration augmente légèrement, lorsque l'alcalinité de la solution croît.

2° Mercure. Le mercure-II donne un complexe déjà à partir du p_H 2 et migre vers l'anode. D'autre part, pour les p_H 2 à 4, il a une certaine tendance à donner des «spots» quelque peu diffus. Sa vitesse de migration augmente passablement entre les p_H 2 et 3. Elle continue à augmenter très légèrement jusqu'au p_H de 7, puis elle diminue très lentement.

Tableau 2. Migration des ions argent, plomb et mercure à 20° C, en présence d'acide DDTA 0,1 *M*, en fonction du p_H

pH	Ag	Pb	Hg	pH	Ag	Pb	Hg
2,04	— C	— 13	+ 18	8,05	± C	+ 29	+ 32
3,11	— C	+ 15	+ 30	9,31	+ 31	+ 27	+ 26
4,06	— C	+ 24	+ 32	10,00	+ 35	+ 27	+ 27
4,92	— C	+ 28	+ 34	11,10	+ 35	+ 27	+ 28
6,01	— C	+ 32	+ 34	12,28	+ 40	+ 27	+ 30
7,08	— C	+ 30	+ 33				

C = comète.

3° Plomb. Au p_H 2, le plomb, n'étant pas encore complexé, migre vers la cathode. Par contre, à partir du p_H 3, il présente, comme le mercure, une migration anodique. Sa vitesse de migration, double entre les p_H 3 et 7, puis elle diminue très légèrement, lorsque l'alcalinité de la solution croît.

Les résultats sont résumés au Tableau 2. Les signes + et — indiquent respectivement la migration anodique et cathodique. Les vitesses de migration sont exprimées en millimètres et s'entendent pour une application du courant pendant 30 minutes. Elles constituent les moyennes de cinq expériences pour chaque ion et p_H. Nous estimons que l'erreur maximum commise lors de leur détermination est de l'ordre de ± 10%.

Il résulte de notre étude que la séparation des ions argent, plomb et mercure-II, en présence d'acide DDTA, n'est possible que dans le cas de mélanges binaires.

Résumé

La migration des ions argent, plomb et mercure-II en présence d'acide β,β'-diaminodiéthyléther-N,N′-tétracétique, a été étudiée, en fonction du p_H. Les différences observées permettent des séparations dans le cas des mélanges binaires.

Zusammenfassung

Die p_H-Abhängigkeit der Wanderung von Silber-, Blei- und Quecksilber(II)-ionen in Gegenwart von β,β'-Diaminodiäthyläther-N,N′-tetraessigsäure wurde untersucht. Die beobachteten Verschiedenheiten ermöglichen die Trennung binärer Gemische.

Summary

The migration of the silver-, lead-, and mercury(II) ions in the presence of β,β'-diaminodiethylether-N,N′-tetraacetic acid has been studied as a function of p_H. The observed differences permit separations in the case of binary mixtures.

Références

[1] *G. Schwarzenbach, H. Senn* et *G. Anderegg*, Helv. Chim. Acta **40**, 1886 (1957).

[2] *P.-E. Wenger* et *I. Kapétanidis*, à paraître dans Chimie Européenne.

[3] *M. Lederer* et *F. L. Ward*, Analyt. Chim. Acta **6**, 355 (1952).

[4] *J. de Wael*, Ciba Found. Symp. Paper Electrophoresis. London: Churchill. 1958. p. 105 et suite.

Queens College, Flushing 67, N. Y., and C. W. Post College, Brookville, N. Y.

Determination of the Solubility of Organic Compounds. II*

By

Arleen Pierce, Richard Loesch, and **Frank Schneider**

(Received May 31, 1960)

The widespread adoption of the microtechniques developed by *Friedrich Emich* may lead to the incorrect conclusion that all of his work had the solution of practical problems as its ultimate object. That he knew and appreciated the deep satisfaction and reward of research for its own sake was demonstrated in various phases of his work. For example, in his comments in the paper by *Harand*[1] he says: „Im allgemeinen darf daran erinnert werden, daß die Bestimmung von physikalischen Konstanten auch deshalb wichtig ist, weil sie schon öfter zu schönen Entdeckungen geführt hat, deren Bedeutung die der ursprünglich gestellten Aufgabe weit überragte. . . ." He realized how an experimenter in the laboratory can experience the thrills and opportunities of an explorer in an unknown territory.

As he frequently pointed out, microtechniques greatly increase the yield of information that can be obtained from an experiment. Since observations can be made in greater detail and hence nuances in the behavior or character of test substances can be more readily detected, studied, and utilized, microtechniques are particularly suited to pure research. By making each experiment so much more fruitful, they will correspondingly enlarge the fields opened to investigation.

It seems appropriate on the occasion of the hundredth anniversary of the birth of the leading exponent of microtechniques to describe another instance of the manner in which they can increase the value of chemical study.

The original object of the present investigation was to devise a rapid method for obtaining sufficient data on the solubility of organic compounds to permit their classification in a scheme of identification or to use the

* On the occasion of the hundredth return of *Friedrich Emich*'s birthday.

data for the selection of the proper solvent for recrystallization, etc. In most instances the solubility of a substance found by this new method agreed with that given in the literature. However, a number of anomalous results have been obtained, which appear to open a new field for investigation and study.

In the first set of experiments with the vapor addition method described in the first paper[1], considerable difficulty was encountered when working with diphenylamine as solute and ethyl alcohol as solvent. According to the literature, diphenylamine should be very soluble in alcohol, but the application of the solvent as vapor showed such behavior only rarely. At first it was believed that this was due to an impure sample of the solute, but purified material did not change the results. Independent tests carried out by four investigators gave the same results. In later experiments with this method, it was found that also naphthalene, benzil, and adipic acid appeared to be insoluble in ethyl alcohol, and that anthracene, hydroquinone, and benzil appeared to be insoluble in ethyl ether. When the solubility of these substances in the respective solvents was tested in the usual way, that is, by mixing with a larger quantity of solvent in a test-tube, the compounds showed the solubility behavior expected from the literature.

The differences between the two methods lie in the following: (1) in the vapor-addition method, the solvent is added in very small increments; (2) in the same method, the solute is in contact not only with the solvent as in the test-tube procedure, but also with the air and the vapor of the solvent.

The first fact permits the observation of any breaks or steps in the solution process. Hence if a compound such as a solvate were formed, solvent would be absorbed by the solute without immediate change into a liquid solution. An examination of the test substances with abnormal behavior shows that some are, at least theoretically, capable of forming a compound with the solvent, perhaps by hydrogen bonding. Similar compounds are known to exist. Further evidence of the existence of the postulated compounds can be obtained by determining the effect of extended exposure of the solute to solvent-laden air over a wide temperature range and by determination of the dissociation constant by measurement of the partial pressures. Such experimental work is now being carried out.

The second characteristic also lends support to the possibility of compound formation. In the vapor-addition method, the conditions permit the attainment of an equilibrium between the original solid, a solvate, and the vapor of the solvent. In the test-tube procedure, the original solid is converted by the excess solvent to any solvate which may be formed, and this is dissolved in the solvent excess.

A further divergence from normal solubility behavior was noted with the solutes listed above. When the air which was to carry the vapor of the solvent was passed through *warm* solvent (thus increasing the concentration of the vapor) most substances dissolved more quickly as would be expected. The solutes in question, however, again showed abnormal behavior by not dissolving. This would be in accord with the postulated formation of a solvate since a higher temperature would give a higher partial pressure of the solvent above the solvate and hence even less combination of solvent and original solid.

Other interesting phenomena have been observed during these experiments. These require further investigation before fuller reports can be made.

The authors wish to express their appreciation to Professor *O. F. Steinbach* for his suggestions and advice.

Summary

In general, solid particles liquify when they are exposed to air laden with the vapor of a liquid in which they are soluble. There are exceptions, however, which may be explained by assuming the formation of a solvate.

Zusammenfassung

Feste Teilchen verflüssigen sich im allgemeinen, wenn sie Luft ausgesetzt sind, die mit dem Dampf einer Flüssigkeit geladen ist, in der sie löslich sind. Es wurden aber Ausnahmen gefunden, die möglicherweise durch die Bildung von Solvaten erklärt werden können.

Résumé

Généralement, les particules solides se liquéfient si elles sont exposées à l'air chargé de la vapeur d'un liquide dans lequel elles sont solubles. Il existe cependant des exceptions que l'on peut expliquer en supposant la formation de solvates.

Literature

[1] *J. A. Jaecker* and *F. Schneider*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 801.

C. W. Post College, Brookville, N. Y.

Sodium Dispersions in Elementary Analysis*

By

John Patrick and **Frank Schneider**

(Received May 31, 1960)

The sodium fusion for the detection of nitrogen, sulfur, halogens, etc. in organic compounds is one of the most effective means of decomposing the test substance but it is also attended by several serious difficulties. The problem of obtaining and retaining a clean, fresh surface of the metallic reagent is partly overcome by the use of the sodium capillary[2]. Even this requires melting of the sodium before reaction with the test substance can take place, and the required temperature often produces premature volatilization of the sample or pyrolysis with consequent loss of the less reactive elements such as nitrogen. If the carbon content of the test substance is low compared to that of nitrogen, the latter often fails to be converted into the cyanide radical in which it is to be identified.

The use of a dispersion of sodium in an organic liquid overcomes these difficulties. The surface of the sodium is protected from reaction with the atmosphere by the non-reactive dispersing medium. The very large surface area of the finely divided sodium greatly increases the rate of reaction. The high reducing power of the sodium in this form converts nitrogen, even when in the highly oxidized form of nitro compounds, into ammonia, and the difficulties met with in the detection of the cyanide are eliminated.

Menville and *Parker*[1] used a sodium dispersion for the determination of from 25 to 150 mg of halogens, but we find no record of the use of the dispersion for the detection of sulfur and nitrogen or other elements. As these authors point out, halogens in organic compounds lend themselves more readily to detection and determination than the other elements.

---

* On the occasion of the hundredth return of *Friedrich Emich*'s birthday.

Procedure

Place the sample of test substance (1 μg to 1 mg, depending upon the content of the element to be detected) into a capillary tube sealed at one end or into a centrifuge cone. Add 5 to 10 times as much sodium dispersion (see below). Place a piece of sensitized red litmus paper[3] over the mouth of the centrifuge tube or in the open end of the capillary tube. Warm the tube gently over a microflame. All nitrogen compounds tested, namely acetamide, acetanilide, aniline, diphenylamine, nitrobenzene, thiourea, sulfanilic acid, and Thiokol rubber gave positive tests for ammonia without further treatment. Apparently the sodium acted not only to decompose the test substance but also to reduce the nitrogen directly to ammonia.

While it has been possible to detect sulfur simultaneously with the ammonia in the case of some compounds due to the strong reducing action of the suspended sodium, it is best to test for this element by first destroying the excess sodium with ethyl alcohol, warming if necessary to achieve complete reaction. Transfer the liquid to a clean centrifuge cone and acidify with dilute nitric acid. Immediately after acidification, place a piece of moistened lead acetate paper over the mouth of the tube. Darkening of the test paper indicates, of course, the presence of sulfur. The test was obtained with thiourea, sulfanilic acid, and Thiokol rubber.

The sodium dispersion was obtained through the courtesy of the U. S. Industrial Chemicals Co. The dispersing medium was toluene but other media are available and it appears from our experiments that a medium with a higher boiling point would be more desirable to avoid evaporation of the medium during the transfer of the dispersion. The dispersion should, of course, contain, aside from sodium, no other elements than carbon, hydrogen and possibly oxygen. Some of the dispersing aids used contain metals or other elements.

The sodium dispersion fusion may, of course, be used for the detection of other elements. The extremely high reactivity of the sodium in this form greatly facilitates the decomposition of otherwise refractory test substances.

Summary

Gently warming the compound with a dispersion of sodium in a suitable organic solvent reduces nitrogen to ammonia and sulfur, to sulfide.

Zusammenfassung

Stickstoff wird zu Ammoniak und Schwefel zu Sulfid reduziert, wenn die organische Verbindung vorsichtig mit einer Dispersion von metallischem Natrium in einem geeigneten organischen Lösungsmittel erwärmt wird.

Résumé

En chauffant doucement le composé avec une dispersion de sodium dans un solvant organique convenable, l'azote est réduit en ammoniac et le soufre en sulfure.

References

[1] *R. L. Menville* and *W. W. Parker*, Analyt. Chemistry **31**, 1901 (1959).
[2] *F. Schneider*, Organic Qualitative Microanalysis. New York: Wiley. 1946. p. 79.
[3] *F. Schneider*, l. c., p. 81.

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Eine neue Methode zur Bestimmung kleinster Bleigehalte in urgeschichtlichen Legierungen*

Das Korundstäbchen als Abstrich- und Aufschlußbehelf

Von

H. Ballczo

(Eingegangen am 29. Juni 1960)

Der Bleinachweis in Legierungen mit einem Zinngehalt bis zu 12% wird nach *F. Feigl*[1] direkt mit Pufferlösung und einer gesättigten Lösung von Natriumrhodizonat durchgeführt. Bei diesen kleinen Zinngehalten genügt es, einen Span der Legierung mit Pufferlösung ($p_H = 2{,}8$) zu versetzen und während 2 Minuten durch Blasen in Bewegung zu halten. Die dabei in Lösung gegangene Bleimenge reicht aus, um mit einem Tropfen einer 0,2%igen Natriumrhodizonatlösung in Form eines scharlachroten Niederschlages gefällt zu werden. Man kann einen Bleigehalt bis zu 0,3% ohne Schwierigkeit direkt erkennen. Bei höheren Zinngehalten empfiehlt *Feigl*[2] die Auflösung des Metallspanes in konz. Salpetersäure, Abscheidung der Metazinnsäure, Eindampfen der Lösung und gelindes Erhitzen des so erhaltenen Rückstandes. Nach dem Erkalten kann darin das Blei nach Befeuchten mit je einem Tropfen Pufferlösung und Natriumrhodizonatlösung ebenfalls nachgewiesen werden.

Der sehr kleine Bleigehalt der urgeschichtlichen Bronzefunde, die mir in freundlicher Weise vom Vorstand des Paläontologischen Institutes der Universität Wien zur Verfügung gestellt wurden, war nach obiger Methode direkt nicht nachweisbar. Außerdem ließ der hohe Zinn- und Kupfergehalt bei direktem Nachweis zu große Störungen erwarten. Ich versuchte daher zur größtmöglichen Schonung des Probengutes durch einen Abstrich auf harter Unterlage eine genügend große Probenmenge zu erhalten, um den chemischen Nachweis des Bleis auf nassem Wege durchführen zu können.

---

* Gewidmet zur 100. Wiederkehr des Geburtstages von *Friedrich Emich*.

Es durfte erwartet werden, daß bei einigermaßen genügend großen Abstrichmengen noch kleinste Bleigehalte am Papier zu erkennen sein müßten. Versuche konnten dies bestätigen; durch Absaugen verdünnter Bleilösungen auf quantitatives Blaubandfilter, das nach kurzem Räuchern über Ammoniakdampf mit einer 0,2%igen Natriumrhodizonatlösung besprüht wurde, erhält man bei etwa 30 ng Pb sehr schöne scharlachrote, bei 10 ng Pb gerade noch erkennbare Farbflecke. Die Erfassungsgrenze des Nachweises von Blei mit Natriumrhodizonat als Tüpfelreaktion auf Papier ist demnach wesentlich empfindlicher als auf der Tüpfelplatte.

Der zunächst auf einer Magnesiarinne erfolgte Abstrich der Probelegierung brachte zufolge der Porosität des Materials keinen befriedigenden Erfolg. Außerdem ist wegen der Weichheit des Rinnenmaterials die Menge des Abstriches zu gering. Aber auch auf einem viel weniger saugfähigen, bedeutend härteren Porzellanpistill konnte die Probe wohl ausgezeichnet abgestrichen und mit einiger Vorsicht auch noch in Salpetersäure gelöst werden, doch ist die gelöste Menge zu gering, um noch kleinste Bleimengen in befriedigender Weise am Tüpfelpapier nachweisen zu können. Der eingedampfte, vom Zinn befreite Probetropfen am Pistill wurde mit etwa 3 μl Pufferlösung vorsichtig digeriert und mittels einer Kapillarpipette auf ein Blaubandfilter übertragen. Nach kurzem Räuchern über Ammoniak wird das Papier mit einer Natriumrhodizonatlösung besprüht. Der dabei entstehende scharlachrote Fleck — der Überschuß an gelbbrauner Natriumrhodizonatlösung ist durch den durch die Pufferlösung eingestellten p_H-Wert von 2,8 nach kurzer Zeit verblaßt — ist bei Bleigehalten von mehreren Prozenten sehr schön zu sehen. Bei gleich großer Spreitungsfläche (3 μl!) kann man außerdem, entsprechend der Farbintensität des gebildeten Bleirhodizonates, die vorhandene Bleimenge ungefähr abschätzen. Kleinere Gehalte an Blei waren nur sehr schwer zu erkennen. In kupferreichen Legierungen war das Blei durch rasches Ausbleichen seines Rhodizonates überhaupt nicht mehr nachweisbar. Sowohl die viel zu geringe Empfindlichkeit wie auch die große Störanfälligkeit und die Tatsache, daß die Kapillare durch die beim Lösen der Strichprobe entstandene Metazinnsäure leicht verstopft wird, waren zu weiteren Bemühungen Anlaß. Probelösungen mit größeren Kupfermengen bestätigten die bisher noch wenig beachtete und auch noch nicht geklärte Tatsache, daß Blei neben viel Kupfer mit Natriumrhodizonat nicht nachweisbar ist. Die zunächst auftretende Violettfärbung verschwindet in Kürze, wenn es nicht gleichzeitig gelingt, das anwesende Kupfer mit Pufferlösung kapillar zu verdrängen. Eine Maskierung des Kupfers durch Kaliumcyanid, Thioglykolsäure oder eine Reduktion durch Kaliumrhodanid, Thiosulfat oder Ascorbinsäure hatte keinen Erfolg. Da das Bleirhodizonat sehr schlecht löslich ist, wurde das Verhalten von komplexem Eisen(III)rhodizonat an Stelle von Alkalirhodizonat in der Erwartung

geprüft, dadurch die Störung durch Kupfersalze zu verhindern. Eisenrhodizonat, bereitet aus einer 20%igen Eisen(III)chloridlösung unter Zugabe von Pufferlösung (Weinsäurepuffer mit einem $p_H = 2{,}8$) und der äquimolaren Menge 0,2%iger (0,01-m) Natriumrhodizonatlösung, ergibt eine dunkelblaue Lösung, die nur mehr mit Bleiionen, nicht aber mit Kupfer- und Zinnionen reagiert. Das mit der blauen Lösung getränkte Filterpapier (Blauband S & S) verliert nach dem Trocknen bei 70 bis 100° C seine schöne graublaue Farbe und wird bräunlich bis orange. Ein höheres Erhitzen würde das Reagenspapier zerstören und seine Brauchbarkeit in Frage stellen. Das richtig bereitete Papier ergibt jedoch selbst mit stark kupferhaltigen Bleilösungen noch einwandfreie, schön gefärbte Bleirhodizonatflecken, die beständig sind. Das Reagenspapier selbst ist maximal 12 Stunden haltbar; nach 3 Tagen spricht das Reagenspapier auf Bleiionen nur mehr ungenügend an. Die Erfassungsgrenze beträgt für reine Bleilösungen 10 μg Pb. Versuche, andere Metallrhodizonatpapiere herzustellen, hatten keinen Erfolg, da entweder kein Bleirhodizonat entstand oder starke Eigenfärbungen das Erkennen des rotvioletten Bleirhodizonates verhinderten.

Schließlich wurde noch die Möglichkeit in Erwägung gezogen, das Blei in seinen Legierungen nach *H. Fischer*[3] direkt durch Eintauchen in eine Dithizon-Chloroform-Lösung nachzuweisen. Trotz der großen Empfindlichkeit (es sind noch Hundertstelprozent Blei in Legierungen nachweisbar) mußte von dieser Methode abgesehen werden. Hohe Kupfergehalte müssen nämlich trotz Einhaltung des p_H-Wertes (10) durch Kaliumcyanidlösung maskiert werden. Außerdem ist die entstehende Rotviolettfärbung nur kurze Zeit beständig, so daß für spätere Untersuchungen keine bleibende Vergleichsmöglichkeit besteht. Die übergroße Empfindlichkeit und die damit in engem Zusammenhang stehende größere Störanfälligkeit machen das Arbeiten mit Dithizon überdies für den Nicht-Chemiker kaum empfehlenswert.

Als letzten Weg, das Kupfer möglichst quantitativ zu beseitigen, ergab sich endlich noch die Komplexbildung mit dem Nickelsalz des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure ($NiNa_2Y$, Ni-Komplexonat):

$$NiNa_2Y + Cu^{++} \rightarrow CuNa_2Y + Ni^{++}$$

Statt nämlich den nach dem Lösen in Salpetersäure erhaltenen Rückstand in Pufferlösung (2,8) aufzunehmen, wird dieser mit einer möglichst konzentrierten Lösung von Nickel-Natrium-Aethylendiamintetraacetat, das mit verdünntem Ammoniak vorsichtig auf $p_H = 3$ gebracht wurde, aufgenommen. Das dabei in Freiheit gesetzte Nickelion stört den Bleinachweis nicht. So wird es möglich, den Bleigehalt in Legierungen auch direkt viel besser zu erkennen. Ein Span der zu prüfenden Legierung wird mit

Pufferlösung (2,8) mittels eines mit einer Pipette auf die Tüpfelplatte gerichteten Luftstromes digeriert, mit der komplexen Nickellösung versetzt und nach 1 bis 2 Minuten das gelöste Blei mit 1 bis 2 Tropfen einer 0,2%igen Natriumrhodizonatlösung zur Reaktion gebracht. Die nun auftretende Rotfärbung ist nicht nur kräftiger und reiner im Farbton, sondern auch für längere Zeit haltbar.

Die zu geringe Empfindlichkeit aller bisherigen Ausführungsformen des Bleinachweises mit Rhodizonsäure wurde durch Anwendung der sogenannten „Stäbchenmethode" überbrückt. Statt die metallische Probe auf einer Magnesiarinne oder einem Magnesiastäbchen, einem Porzellanplättchen oder einem Hartporzellanpistill abzustreichen, verwenden wir dazu ein 100 mm langes, 2 mm dickes Stäbchen aus Sinterkorund (DEGUSSIT Al 24). Durch die diesem Ergeugnis (der Fa. Degussa) eigene Rauhigkeit und Härte bei sehr geringer Saugfähigkeit gelingt es leicht, von praktisch jeder Legierung genügende Mengen abzustreichen und auf ihren Bleigehalt zu prüfen. Umhüllt man die Mantelfläche des zylindrischen Stäbchens mit 60 mm langen Strichproben entlang der Mantellinien des Zylinders, so bleiben Mengen von rund 2 mg Probengut am Stäbchen zurück. Diese Methode ist ganz allgemein anwendbar und kann ebenso zur Bestimmung von Mineralen wie Legierungen herangezogen werden, sofern das Aufschluß- oder Lösungsmittel den Sinterkorund selbst nur wenig oder gar nicht angreift und nach dem Aluminium nicht gefragt wird. Durch Aufbringen eines Tropfens konzentrierter Salpetersäure, den man vorsichtig über die fein verteilte Probe am Stäbchen laufen läßt und den man auch über einer kleinen Mikroflamme erwärmen kann, gelingt es leicht, die Strichprobe in Lösung zu bringen.

Die Wiederauflösung der Probe durch Nickelkomplexonat erfolgt auf die gleiche einfache Weise. Will man jedoch hohe Empfindlichkeit erreichen, ist es natürlich von Vorteil, wenn man die Probe möglichst wenig verdünnt. Dies wird erreicht durch direktes Einbringen des Probetropfens in das rückwärtige Ende einer kleinen Pipette (von 30 bis 50 mm Länge und einem Durchmesser von mindestens 3,5 mm), die man dabei nicht zu stark geneigt halten darf. Das glatt geschliffene Ende dieser Pipette wird so gegen das Filter gepreßt, daß der Probetropfen durch entsprechendes Neigen der Pipette möglichst langsam vom Filterpapier abgesaugt wird.

Zur Reaktion am Papier wird der abgesaugte Probetropfen zunächst mit Natriumrhodizonatlösung besprüht. Reine Bleilösungen konnten so stets gut nachgewiesen werden; bei Anwesenheit von Zinn oder größeren Mengen Kupfer war hingegen trotz der vorhergehenden Abscheidung des Zinns, besonders bei geringen Bleimengen, diese Art des Nachweises nicht mehr empfindlich genug. Außerdem stört dabei das Kupfer, selbst wenn es mit Nickelkomplexonat umgesetzt wurde, durch seine Farbe.

Auch die Veränderung der Reihenfolge brachte keine wesentliche Verbesserung. Ein mit Natriumrhodizonat behandeltes und gut getrocknetes Papier war außerdem nicht haltbar. Der Versuch, die farbigen Begleitionen durch Pufferlösung aus der Mitte zu waschen, konnte die Empfindlichkeit nicht erhöhen. Bei geringen Bleimengen wurde der Bleirhodizonatfleck überdies verwaschen.

Erst der Gedanke, das Blei am Papier besser festzuhalten, die Begleitionen mit Pufferlösung vorher wegzuwaschen und die Absauggeschwindigkeit wesentlich zu verringern, brachte den gewünschten Erfolg. Dies erreicht man durch Imprägnieren des Papiers mit einer 10%igen Natriumsulfatlösung (10 g $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ ad 100 ml), die gleichzeitig 10 ml konz. Salzsäure auf 100 ml Lösung enthält. Dadurch wird der Austauscher „Papier" (eine Carboxylgruppe auf 50 bis 500 Glukosereste, Hydroxyzellulose) für das Sulfatanion bereit gemacht und gleichzeitig für die Kationen durch die Hydroniumionen gesperrt. Die Verringerung der Spreitungsgeschwindigkeit erzielte ich durch Verwendung dicken Papiers, wie etwa des Selecta-Filtrierpapiers Nr. 601 (S & S). Dieser Filterkarton brachte dabei noch zwei weitere Vorteile: durch die schon von *Feigl*[4] erwähnte Anreicherung auf der dem Luftstrom zugekehrten Papierseite bei Föhntrocknung sowie durch quantitative Zurückhaltung (Filtration) der Metazinnsäure beim Auftragen des Probetropfens auf die glatte Seite des Kartons konnte ich auf dessen rauher Rückseite die reine Rhodizonatfärbung, wie sie aus salzsaurer Lösung zu erhalten ist, isolieren.

Schließlich kann man durch eine Unterteilung der vom Stäbchen abgelösten Probenmenge in ein, zwei und sieben Zehntel auch eine quantitative Auswertung erreichen. Dies kann etwa so geschehen, daß die zur Aufnahme des Probetropfens dienende Kapillarpipette von der Spitze weg in ein, drei und zehn Teile eines beliebigen Volumens (zirka 0,07 bis 0,09 ml) unterteilt wird. Durch Summierung der mit einer Vergleichsskala gefundenen Nanogrammengen Blei kann man ähnlich wie bei der sogenannten „Ringofentüpfelkolorimetrie" nach *H. Weisz*[5] den Gesamtgehalt der abgelösten Bleimenge bestimmen. Hat man außerdem das Stäbchen vor und nach dem Abstrich gewogen, so läßt sich daraus mit verhältnismäßig großer Genauigkeit der Prozentgehalt an Blei berechnen.

Arbeitsvorschrift

A. Vorbereitung

1. Papier.

Selecta-Filtrierpapier Nr. 601 (S & S) wird 1 bis 2 Minuten in einer Lösung, bestehend aus 10 g $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ und 10 ml konz. Salzsäure je 100 ml gebadet. Man läßt das Papier vorsichtig nach allen Seiten gleichmäßig abtropfen und trocknet es im warmen, nicht zu heftigen

Luftstrom. Man befestigt das Papier, seine rauhe Seite der Warmluft zugekehrt, mit kleinen Kunststoffklammern auf einem etwa unter 45° zur Tischfläche geneigten Glasrahmen.

2. Stäbchen.

Um das Korundstäbchen völlig sauber zu erhalten, wurde es zunächst in dem für die Probeaufnahme bestimmten Teil mit chemisch reinem Zink abgerieben. Durch Ablösen des Zinks in verd. Salzsäure (Eprouvette) werden Teile der noch vom vorigen Versuch anhaftenden Metazinnsäure reduziert und so vom Stäbchen gelöst. Hernach wird das Stäbchen mit dest. Wasser gut abgespült und in konz. Salpetersäure durch kurzes Aufkochen von sonstigen Verunreinigungen befreit.

3. Nickelkomplexonatlösung.

2 g $Ni(NO_3)_2 . 6 H_2O$ werden mit 2,55 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat (Dihydrat) in 50 ml Wasser gelöst und tropfenweise mit verd. Ammoniak auf $p_H = 3$ gebracht.

4. Pufferlösung.

2,45 g Weinsäure werden mit 1,21 g Natriumtartrat in 100 ml reinstem dest. Wasser gelöst. Das p_H dieser Pufferlösung beträgt unbeschadet der darin sich bildenden Bakterienkolonien rund 2,8.

5. Natriumrhodizonatlösung.

0,2 g Natriumrhodizonat der Fa. Loba Chemie werden in 100 ml reinstem redestillierten, möglichst sauerstofffreiem (Auskochen unter Stickstoffdurchleitung) Wasser gelöst. Da diese Reagenslösung trotz größter Vorsicht bei der Bereitung nicht haltbar ist, wird empfohlen, nur die jeweils benötigte Menge herzustellen. Wie *Lieser*[6] vor kurzem zeigen konnte, zersetzt der im Wasser gelöste Sauerstoff die Rhodizonate.

B. Durchführung

1. Abstrich.

Der Abstrich der Probelegierung erfolgt für gewöhnlich in einer Länge von 60 mm entlang den Mantellinien des Stäbchens. Dadurch bringt man eine genügend große Probemenge auf das Korundstäbchen (ungefähr 2000 μg), so daß man noch Bleigehalte bis zu 0,001% erkennen kann.

2. Lösen.

Durch Aufbringen eines Mikrotropfens konz. Salpetersäure auf das saubere Ende des Stäbchens und vorsichtiges Neigen desselben gelingt es unschwer, die Probesubstanz vom Stäbchen zu lösen. Wird die dunkle Strichprobe nur unvollständig gelöst, so kann durch Drehen des Stäb-

chens 10 bis 15 cm über einem kleinen Mikrobrenner eventuell unter neuerlicher Zugabe eines Tropfens konz. Salpetersäure die vollständige Lösung erreicht werden.

3. Eindampfen der Probelösung.

Hat das Stäbchen seine schneeweiße Farbe wieder erhalten, so wird es nun vorsichtig über der Flamme so steil gehalten, daß die meist grün bis blau gefärbte Probelösung am unteren Ende vereinigt und langsam eingedampft wird. Sollten hiebei Salzkrusten weiter als 10 mm vom unteren Ende des Stäbchens entfernt auftreten, so ist der Lösevorgang mit einem weiteren Tropfen konz. Salpetersäure zu wiederholen. Auf keinen Fall darf der Eindampfrückstand völlig trocken oder gar dunkel gefärbt (Kupferoxyd) sein.

4. Abscheiden der Metazinnsäure.

Um die beim Lösen gebildete Metazinnsäure in eine möglichst unlösliche und wenig kolloide Form zu überführen, ist es notwendig, die halbfeuchte Salzmasse mit 2-n Salpetersäure nochmals zu lösen und vorsichtig einzudampfen. Auch hier ist wieder darauf zu achten, daß nur bis zur salzfeuchten Trockene verdampft werden darf.

5. Neutralisation.

Die so nicht ganz zu vertreibenden Reste Salpetersäure werden durch vorsichtiges, nur kurze Zeit andauerndes Räuchern in Ammoniakdampf neutralisiert. Dabei darf noch keinerlei Anzeichen einer Tetramminbildung bemerkt werden. Das belüftete Stäbchen soll hingegen nicht mehr nach Salpetersäure riechen.

6. Aufnahme des Rückstandes.

Wie unter Punkt 2 beschrieben, wird die zur Aufnahme bestimmte Nickelkomplexonatlösung auf dem oberen, sauberen Ende des Stäbchens so aufgebracht, daß die Salzkruste in Lösung bzw. zur Umsetzung gelangen kann. Vorsichtiges Erwärmen ist auch hier von Vorteil. Um aber alles Kupfer in Komplexonat überführen zu können, ist es notwendig, nach vorsichtigem Eindampfen des ersten Tropfens mindestens noch ein oder zwei weitere Tropfen in gleicher Weise aufzubringen. Völliges Eindampfen wird vermieden.

7. Aufbringen auf das Papier.

Der so erhaltene blaue Probetropfen wird vorsichtig in das möglichst waagrecht gehaltene, rückwärtige Ende der kleinen Pipette einlaufen gelassen und das Stäbchen mit einem oder zwei kleinen Tropfen Nickelkomplexonatlösung kurz nachgespült. Bei quantitativer Auswertung wird

dabei bis zur Strichmarke der Kapillarpipette aufgefüllt. Etwa am Stäbchen hartnäckig anhaftende Salzmassen können durch Abreiben am inneren, rückwärtigen Rand der Kapillarpipette beseitigt werden. Der Tropfen wird durch Aufpressen der glatten Seite des Filterkartons auf das geschliffene untere Ende der Kapillarpipette vom Papier sehr langsam innerhalb von 3 bis 10 Minuten durch entsprechendes Neigen der Pipette abgesaugt.

8. Waschen.

Nach kurzem Antrocknen im kühlen Luftstrom — das Papier darf nicht vollständig getrocknet werden — wird wieder mittels einer gut geschliffenen Kapillare Pufferlösung aufgebracht. Man läßt das Papier jedoch nur so lange Pufferlösung aufnehmen, bis der Spreitungsrand der Pufferlösung den halbtrockenen Rand der Probelösung erreicht hat. Dabei ist zu beachten, daß auch dieser Vorgang sehr langsam zu erfolgen hat, um das auf der Rückseite des Papiers bereits gebildete Bleisulfat nicht wegzuwaschen.

9. Trocknen.

Im durchscheinenden Licht kann man besonders gut im feuchten Tüpfelfleck den Erfolg des Waschvorganges überprüfen. Die schneeweiße Mitte des Tüpfelfleckes wird von einem mehr oder minder dunkelgrünen bis blauen Farbring umsäumt. Erst jetzt kann die vollkommene Trocknung im warmen Luftstrom erfolgen. Auch hier wird wieder die rauhe Seite des Tüpfelkartons dem Warmluftstrom zugekehrt.

10. Reaktion.

Auf die glatte Seite des gut getrockneten, erkalteten Papiers wird ein nicht zu großer Tropfen Reagenslösung aufgebracht, in der Kälte einige Zeit sich selbst überlassen (mindestens 5 bis 10 Minuten), kurz im kalten Luftstrom getrocknet und hernach ein weiterer Tropfen Reagenslösung hinzugefügt. Die Tropfen sollen nicht zu groß sein, aber doch einen Durchmesser von etwa 5 mm am Papier erreichen. Die Rückseite des Papiers (rauhe Seite) muß vom Reagens deutlich gelborange gefärbt sein und bei richtiger Arbeitsweise auch bleiben. Entsprechend dieser auf der rauhen Seite des Kartons auftretenden Farbintensität muß Reagens nachgebracht werden. Erst der deutlich gelborange gefärbte Reagensfleck garantiert den zur Reaktion notwendigen Überschuß an Natriumrhodizonat. Die Reaktion mit dem am Papier festgehaltenen Bleisulfat verläuft bei kleinen Bleimengen nur sehr langsam, so daß empfohlen wird, mindestens eine Viertelstunde zuzuwarten, ehe man die Reagenszugabe wiederholt.

11. Entwicklung.

Um das schön rotviolette Bleirhodizonat auf der Rückseite des Papiers sichtbar zu machen (das orange gefärbte Natriumrhodizonat überdeckt das viel schwächer gefärbte Bleirhodizonat!), wird das Natriumrhodizonat durch Aufbringen von Pufferlösung auf die glatte Oberseite des Papiers größtenteils ausgebleicht und gleichzeitig gegen den Rand des kreisrunden Tüpfelfleckes gewaschen.

12. Trocknen.

Erst nach einiger Zeit bemerkt man auf der Rückseite des Filterkartons die mehr oder minder deutliche, aber reine Farbe des Bleirhodizonats, das bei sorgfältiger Ausführung kreisförmig die Mitte des Tüpfelfleckes umgibt. Die Trocknung soll nur mit einem kalten Luftstrom beschleunigt werden.

Abschließend sei noch Frl. *A. Schneider*, Herrn *F. Fuchs* sowie Herrn *A. Eitel* gedankt, durch deren Mithilfe diese Arbeit grundgelegt wurde. Gleichzeitig gilt mein besonderer Dank der Mikrochemischen Gesellschaft, die durch finanzielle Unterstützung meiner Mitarbeiter die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung

Durch Gebrauch eines Korundstäbchens als Abstrich- und Aufschlußbehelf gelingt es, auch kleinste Bleimengen in Legierungen und urgeschichtlichen Bronzen ohne wesentliche Beschädigung des Probengutes an einem eigens dazu präparierten Papier als Bleisulfat anzureichern und mit der bekannten Natriumrhodizonatreaktion nachzuweisen. Auf diese Weise können noch wenige Tausendstelprozent Blei in allen, auch zinn- und kupferreichen Legierungen nachgewiesen und bei geeigneter Ausführung auch quantitativ bestimmt werden. Das Korundstäbchen kann wegen seiner großen Härte und chemischen Widerstandsfähigkeit zum Abstrich vieler Mineral- und Erzproben sowie zu deren Aufschluß und Analyse empfohlen werden.

Summary

By using a small rod of corundum as an aid in scraping off and disintegrating, it is possible to gather even very small amounts of lead from alloys and prehistoric bronzes with no fundamental damage to the object being studied. The material is accumulated as lead sulfate on a paper prepared for this particular purpose. The lead is detected by the familiar reaction with sodium rhodizonate. This procedure makes it possible to detect as little as several thousands of per cent of lead in all alloys, including those rich in tin and copper. The quantitative aspects can also be taken care of if proper methods are employed. The small corundum rods can be

recommended for scraping samples of many minerals and ores because of its hardness and chemical resistivity, and this analytical aid is also useful for breaking up such samples.

Résumé

Par emploi d'un petit bâtonnet de corindon comme moyen de rassemblement et de mise en solution, on réussit à enrichir, à l'état de sulfate de plomb, des quantités de métal même très petites dans les alliages et dans les bronzes archéologiques, sans altération notable de la pièce, sur un papier spécialement préparé à cet effet; on fait la recherche avec la méthode bien connue au rhodizonate de sodium. De cette manière, on peut ainsi déceler jusqu'à quelques millièmes de pour cent dans tous les alliages, même ceux riches en étain et en cuivre et effectuer un dosage quantitatif suivant un procédé convenable. On peut recommander le bâtonnet de corindon à cause de sa grande dûreté et de sa résistance chimique, pour la concentration de nombreux essais de minéraux et de roches, ainsi que pour leur mise en solution et leur analyse.

Literatur

[1] *F. Feigl*, Spot Tests, Bd. 1, 5. Aufl. Amsterdam: Elsevier. 1958. S. 73; vgl. hierzu *G. Gutzeit*, Helv. Chim. Acta **12**, 713 (1929).

[2] *F. Feigl*, l. c. S. 434.

[3] *H. Fischer*, Angew. Chem. **47**, 685 (1934).

[4] *F. Feigl*, l. c. S. 52.

[5] *H. Weisz*, *M. Ćelap* und *V. Almažan*, Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 36. *H. Weisz*, Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 785; **1957**, 417.

[6] *K. H. Lieser*, Z. Naturforsch. **15***b*, 69 (1960).

From the Research Laboratories of Pharmacia, Uppsala, Sweden

On the Reactions of a Few Functional Groups With Hydriodic Acid Reagents*

By

Wolfgang J. Kirsten and **S. Kjerstin Nilsson**

With 6 Figures

(Received July 4, 1960)

In the research programme of these laboratories it became necessary to determine a number of alkoxy- and related functional groups containing up to four carbons. The modified Zeisel procedure described by *Kirsten* and *Ehrlich-Rogozinsky*[1] was found suitable for all compounds containing

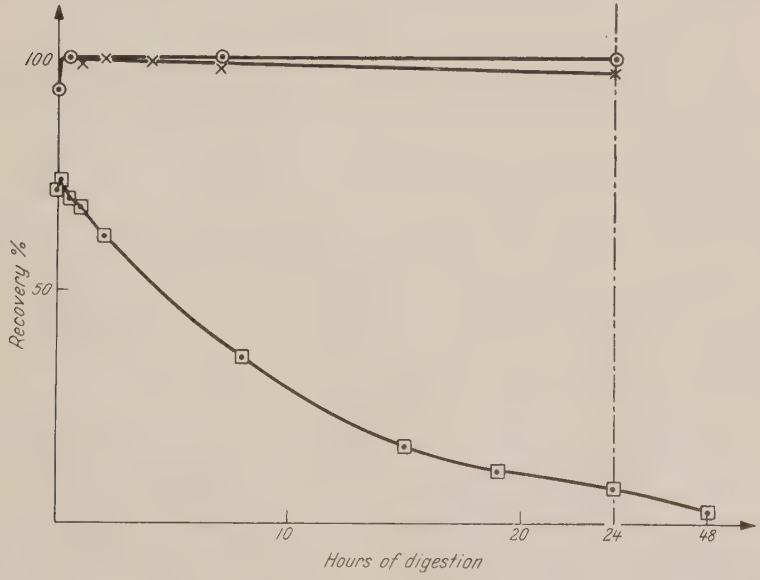


Fig. 1. Reactions of Vanillin, Ethyl alcohol, and Glycerol With Reagent 1[1] at 100° C
× Vanillin, ⊙ Ethyl alcohol, □ Glycerol

* On the occasion of the hundredth return of *Friedrich Emich*'s birthday.

normal alkoxy groups. These authors reported, however, low results for the only *iso*propoxy compound they have analyzed. It appeared therefore important to investigate the reactions of the isomers of the propoxy and butoxy groups and of a few oxy-alkoxy groups with hydriodic acid reagents.

In the first series of experiments the substances were sealed into glass tubes with the hydriodic acid reagent and rocked in a boiling water

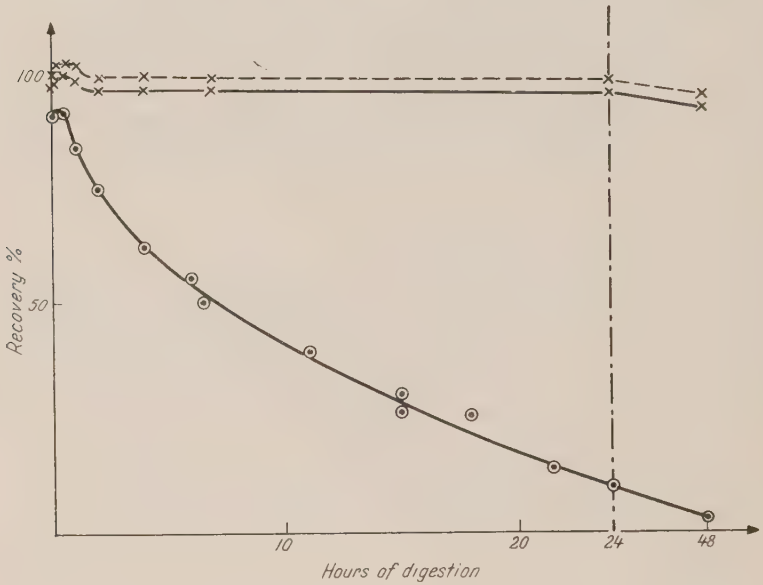


Fig. 2. Reactions of *n*-Propanol and *iso*-Propanol With Reagent 1[1] at 100° C

Gas-chromatographic investigation of the normal alcohol showed 2.9% (by thermal conductivity) of an unknown impurity with a relative retention time $\frac{T \text{ unknown}}{T \text{ normal alcohol}} = 1.43$ on a silicone grease column. This explains probably the small, surprising peak at the beginning of the curve. The impurity gives probably a less stable volatile iodide. The dotted line gives the recoveries corrected for these 2.9% – it is too high – and the drawn line gives the uncorrected values

× *n*-Propyl alcohol, ⊙ *iso*-Propyl alcohol

bath for different lengths of time. The alkyl iodides were then distilled off. The results obtained are shown in Fig. 1, 2, 3 and 4.

In order to find out the influence of different compositions of the hydriodic acid reagents several interesting compounds were analyzed with three reagents using digestion times of 0, $^1/_2$ and 24 hours. The results are shown in Table 1.

For analytical purposes it appeared interesting to know if reproducible results can be obtained with a few polyalcohol compounds. The com-

Table 1. Analyses Run With Different Reagents and Different Times of Digestion

Reagent 1: *Kirsten* and *Ehrlich-Rogozinsky*'s reagent; 2 ml were used.
Reagent 2: The same reagent except that its hydriodic acid sp. gr. 1.70 has been replaced with hydriodic acid sp. gr. 1.96; 3 ml were used.
Hydriodic acid: Analytical grade hydriodic acid, sp. gr. 1.70; 2 ml were used.

Substance	Reagent 1 (HI = 1.70)			Reagent 2 (HI = 1.96)			Hydriodic acid 1.70		
	Time of Digestion Hours								
	0	½	24	0	½	24	0	½	24
Vanillin.....	99.0	99.2	97.1						
Ethanol	92.9	100.0	100.0						
n-Propanol...	99.4	101.6	96.5	99.9	99.4		97.3	95.8	
iso-Propanol..	90.5	90.9	10.4	94.2	87.6	20.7	97.4	92.7	91.4
									93.8
iso-Propyl-β-glycoside tetracetate**	92.2	88.2		95.6	87.8		100.5	94.4	
n-Butanol-1 ..	97.6	100.2	98.7	98.3	97.2		95.3	94.9	
iso-Butanol ..	64.4	86.7	57.3	94.6	95.5		66.8	85.2	48.3
n-Butanol-2 ..	86.7	84.6	19.8	85.2	75.7	21.3	87.4	83.3	92.1
									94.0
tert.-Butanol..	61.6	65.9	65.0	68.7	48.5		79.4	70.4	54.6
iso-Butanol-*p*-amino-benzoate...	73.0	91.0		82.4	93.0		59.2	79.3	
1,2-Propanediol	86.9	83.0	13.1	85.7	81.1		65.8	69.1	
1-(β-Naphth-oxy)-2-propanol***	77.3	81.1		80.3	79.8		61.1	67.0	
1-(Hydroxy)-2-(naphthoxy)-propane* ..				77.3	78.4				
1-(β-Naphth-oxy)-2-(tol-oxy)-pro-pane*** ...	84.3	76.7		78.2	73.6		79.7	70.4	
1,2-Propylene-glycol-di-nitrobenzo-ate***.....	100.8	85.8	7.1	88.6	83.7		89.4	93.6	
1,3-Propanediol	58.0	56.5	53.6	63.5	63.4		64.3	68.2	
Glycerol	71.2	69.3	7.3	75.8	73.2	16.2	76.8	76.5	77.7

pounds were therefore analyzed with and without digestion before the distillation, using the 1.96 hydriodic acid reagent and using widely different weights of the samples. The results are presented in Table 2.

No efforts were made to investigate the chemical nature of the reactions which take place, except by one small experiment: the product of a 30 minutes' digestion of 1,2-propanediol with pure hydriodic acid

Table 2. Reproducibility of Results With Different Weights of Samples of Some Polyalcohol Compounds

3 ml of Reagent 2 were used in all analyses

Substance	No digestion before distillation		30 min. digestion before distillation	
	Weight of sample mg	Recovery %	Weight of sample mg	Recovery %
1,2-Propanediol	3.82	85.68	3.82	81.13
	3.82	85.81		
	7.64	83.95	7.64	81.41
	15.28	85.06		
1,2-Propylene glycol dinitrobenzoate*** (compare fig. 4)	7.74	89.04	10.89	83.64
	11.95	88.27		
			29.36	83.91
	46.43	88.78		
	64.20	88.22		
1-(β-Naphthoxy)-2-propanol***	9.77	79.70	8.73	79.84
	12.62	80.92		
	19.17	81.12	16.93	77.41
	49.14	76.76		
1-(β-Naphthoxy)-2-(toloxy)-propane***	5.39	78.20		
	16.82	78.22		
Glycerol	4.66	76.34	4.66	73.18
	4.66	75.28		
	9.32	75.35	9.32	70.45
	18.64	76.24		
High polymer ether of 1,2-propylene glycol (R–O–CH_2–CHOH–CH_3)***	5.33	83.83		
	5.33	84.44		
	10.66	83.39	10.66	78.94
	21.32	84.34	21.32	78.86
	53.29	66.10		

was extracted with hexane and run in a gas chromatographic column. Only one peak, with the same retention time as 1-iodo-propane, was obtained and there was no indication of other volatile compounds. Propylene would not have been detected under the conditions of this analysis.

Discussion

The earlier described reagent and procedure[1] are undoubtedly very satisfactory for all compounds containing normal primary alkoxy groups.

The volatile iodides formed from all other isomers are not stable in this reagent at 100° C. They are decomposed at different rates. The same is true also for the iodides formed from the different propanediols and from glycerol.

There are no remarkable differences in the behaviour of the tested compounds in the different hydriodic acid reagents except for *iso*propanol, *n*-butanol-2 and glycerol, which give higher yields of volatile iodides after a longer digestion time in pure hydriodic acid than after digestion with the reagents containing phenol and propionic acid.

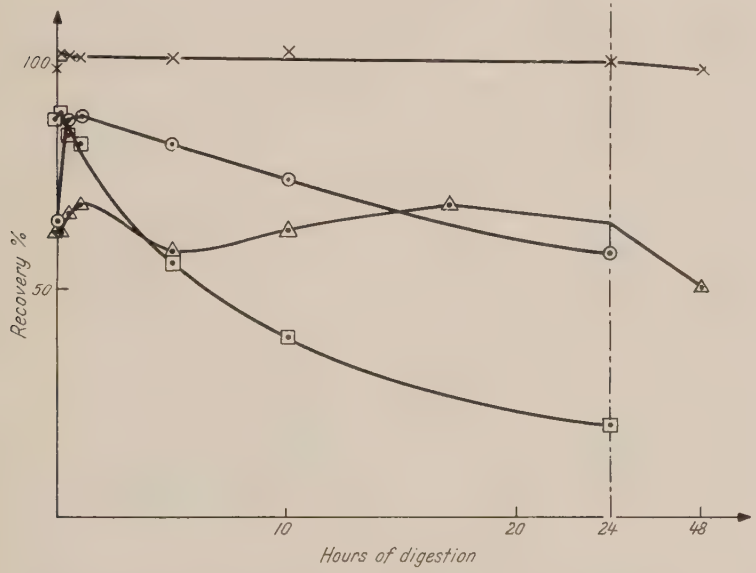


Fig. 3. Reactions of the Isomers of Butanol With Reagent 1[1] at 100° C
The tertiary butanol appears to give a fairly stable volatile iodide. The reproducibility of the recovery is, however, not good
× *n*-Butanol-1, $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$; ⊙ *iso*-Butanol, $(CH_3)_2CHCH_2OH$;
□ *n*-Butanol-2, $CH_3CH_2CHOHCH_3$; △ *tert.*-Butanol, $(CH_3)_3COH$

It should be noted, that the univalent alcohols analyzed are somewhat volatile, which may have influenced the values for zero time digestion, especially with pure hydriodic acid. The result obtained with this reagent for *iso*propyl-β-glycoside-tetra-acetate indicates that under certain circumstances good results might be obtained with some nonvolatile soluble *iso*propyl compounds. On the other hand the absence of organic solvents causes difficulties in the reactions with other compounds, which is indicated by the fact that several nonvolatile compounds give higher yields after 30 min. digestion with pure hydriodic acid than with zero digestion time.

The results in Table 2 show that the results obtained with a few different polyalcohol compounds are also satisfactorily reproducible with widely different weights of the samples. The results are, however, different for different compounds.

Conclusions

It appears that Zeisel methods with general applicability, reliability and accuracy can be designed only for compounds containing normal

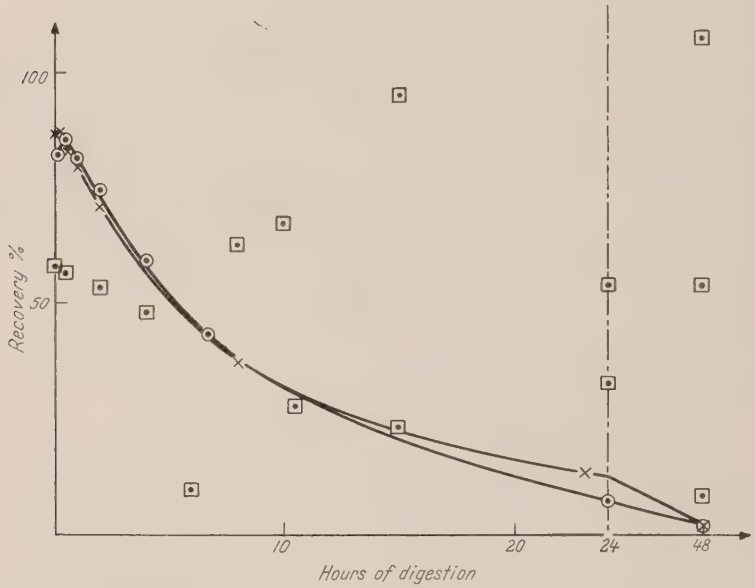


Fig. 4. Reactions of Propanediols With Reagent 1[1] at 100° C

The results obtained with the 1,3-diol are widely spread. The reproducibility near the starting point appears, however to be better than that obtained after some digestion time. The analyses of this glycol were not run at one time but during different weeks. Widely spread results were obtained every time. Correct results were obtained with test samples in between. It might be possible that an iodide (di-iodide?) with a higher boiling point is formed, which is only partially carried over in the distillation time used

× 1,2-Propanediol, □ 1,3-Propanediol,

⊙ 1,2-Propyleneglycol-dinitrobenzoate, NO_2—C(=O)—OCH_2CHOC(=O)—CH_3—NO_2

primary alkoxy groups. With all the other related groups the two reactions – formation and destruction of volatile iodides – compete with each other at different rates. Methods for the analysis of these groups must therefore be designed individually for different compounds or groups of compounds. The procedure used in Table 2 is used for ana-

lytical control purposes of 1–2 propylene glycol compounds in these laboratories.

The reactions of the different compounds in the same reagents and of the same compounds in different reagents show differences which might be worth further investigation.

Experimental Part

Apparatus

The apparatus shown in Fig. 5 and 6 was used for the distillation. It is provided with a dry Ascarite scrubber following the suggestions of *Filipovic* and *Stefanac*[2] and several other authors[3,4]. Good results were obtained in test analyses of known substances with normal alkoxy groups. No further investigations were made concerning the function of the scrubber.

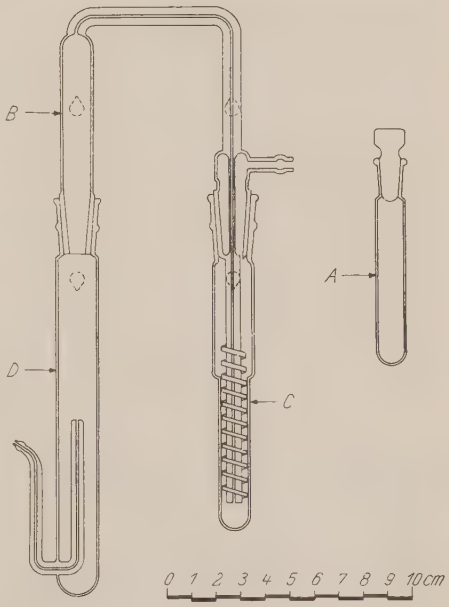


Fig. 5. Distillation Apparatus
A Digestion tube, *B* Ascarite tube, *C* Absorption tube, *D* Distillation flask

Reagents

Reagent 1[1] was prepared by mixing 2 g of red phosphorus, 60 g of phenol, 100 g of hydriodic acid, sp. gr. 1.70 and 5 ml of propionic acid.

Reagent 2 was prepared in the same manner with the exception that hydriodic acid sp. gr. 1.96 was used instead of that with sp. gr. of 1.70.

Pure hydriodic acid, sp. gr. 1.70.

The purity of these reagents was sufficient to allow their use without previous refluxing or other treatment.

Procedures

The samples for zero time or 30 minutes digestion were introduced into tubes *A* (Fig. 5). The upper ground part of the stopper was slightly lubricated with silicone grease. 2 ml of reagent 1 or of pure hydriodic acid were added or 3 ml of reagent 2. The stopper was immediately inserted and fixed with a clamp.

The samples for longer time of digestion were sealed into glass tubes of the same volume together with the reagents.

The alcohols were pipetted out with microlitre pipettes as 15% aqueous solutions or as solutions in a mixture of water and propionic acid. The solid samples were weighed out.

After mixing, the tubes for direct digestion were opened and placed into the distillation apparatus, and the iodides were distilled off using a nitrogen flow rate of 20 ml/min. and a distillation time of 20 min. for methoxy groups, 30 min. for ethoxy, 40 min. for propoxy and 60 min. for butoxy groups. The flame of the burner was adjusted so that the

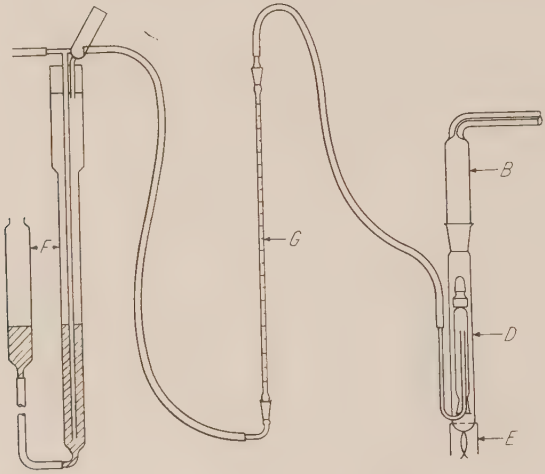


Fig. 6. Arrangement of Distillation Apparatus
B Ascarite tube (Comp. Fig. 5), *D* Distillation flask (Comp. Fig. 5), *E* Microburner, *F* T-tube pressure regulator with mercury, *G* Rotameter

joint of flask *D* became only slightly warm and the Ascarite in the scrubber was not wetted by boiling solvent.

The tubes to be digested were fixed on a rocking device and rocked in a boiling water bath for different lengths of time. The tubes were then well cooled under the water tap (9° C) and introduced into the distillation apparatus and distilled in the same manner as the undigested samples. Further details of the analytical procedures can be found in paper [1].

All volatile samples were controlled by gas chromatography. No significant amounts of impurities were discovered except in the *n*-propanol.

The figures for the theoretical hydroxypropyl content of the high polymer compound (Table 2) were obtained by the chromic acid oxidation procedure[5]. This procedure was found to be much too lengthy and onerous to be used as a routine procedure. In the hands of the authors incorrect results were first obtained with it. The cause of these was traced to incomplete elimination of carbon dioxide from the distilled

solution. The solution had to be refluxed and then allowed to cool under carbon dioxide-free nitrogen before the titration. Perhaps *Kainz*'s[6] modification of *Morgan*'s[7] method for ethylene glycol compounds could also be used.

Acknowledgements

The authors are very much indebted to Dr. *A. Berggren* for his interest in the work, to Dr. *S. Gronowitz*, Uppsala for the synthesis of the substance marked *, to Dr. *B. Lindberg*, Stockholm for placing the substance marked ** at our disposal, and to Pharmacia for the permission to publish this paper. The substances marked *** were synthesized in Pharmacia's department of organic chemistry.

Summary

The reactions of a number of functional groups with hydriodic acid reagents for the Zeisel method have been investigated. Only normal primary alkoxy groups quantitatively form volatile iodides which are stable in the reagent solutions at 100° C. The isomers of propoxy and butoxy groups, propylene glycol compounds and glycerol give varying yields of less stable iodides. The reaction for the formation and that for the decomposition of these iodides compete with each other under the conditions of the analysis, with different rates for different compounds. It therefore appears difficult to design analytical methods of general applicability. Methods with or without the use of empirical factors can be used for the analytical control of known substances or types of substances.

Zusammenfassung

Die Reaktionen einer Anzahl funktioneller Gruppen mit Jodwasserstoffsäurereagenzien für die Zeisel-Methode wurden untersucht. Nur normale primäre Alkoxygruppen geben quantitativ flüchtige Jodide, die in der Reagenslösung bei 100° C stabil sind. Die Isomeren von Propoxy- und Butoxygruppen, Propylenglykolverbindungen und Glycerin geben variable Mengen weniger stabiler Jodide. Die Bildungsreaktionen und Zersetzungsreaktionen dieser Jodide verlaufen parallel miteinander mit verschiedenen Geschwindigkeiten für verschiedene Substanzen unter den Bedingungen der Analyse. Es erscheint deshalb schwierig, allgemein anwendbare Analysenmethoden auszuarbeiten. Methoden mit oder ohne Benützung empirischer Faktoren können jedoch für die analytische Kontrolle bekannter Substanzen oder Substanztypen verwendet werden.

Résumé

On a étudié les réactions d'un certain nombre de groupements fonctionnels avec l'acide iodhydrique, pour l'application de la méthode de Zeisel. Seuls les groupes alcoxy primaires normaux donnent quantitativement des iodures volatils qui sont stables dans les solutions du réactif à 100° C. Les isomères

des groupes propoxy et butoxy, les composés du propylène-glycol et le glycérol donnent des rendements variés en iodures moins stables. La réaction de formation et celle de décomposition de ces iodures entrent en compétition l'une avec l'autre dans les conditions de l'analyse, avec des vitesses différentes suivant les composés. Il semble donc difficile d'en faire dériver des méthodes analytiques applicables de façon générale. On peut utiliser les méthodes avec ou sans emploi de facteurs empiriques pour le contrôle analytique de substances connues ou de familles de substances.

Literature Cited

[1] *W. J. Kirsten* and *Sara Ehrlich-Rogozinsky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 786.

[2] *L. Filipovic* and *Z. Stefanac*, Croat. Chem. Acta **30**, 149 (1958).

[3] *S. Gorbach*, Proceedings of the International Symposium on Microchemistry held at Birmingham University. London: Pergamon Press. 1959. p. 169.

[4] *D. M. W. Anderson* and *J. Duncan*, Chem. and Ind. **1959**, 1151.

[5] Drug Standards **27**, 116 (1959) (Procedure prepared in cooperation with Dow Chemical Company).

[6] *G. Kainz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 254.

[7] *P. W. Morgan*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 500 (1946).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Symposium über Experimentalarbeit unterhalb des Mikrogrammbereiches

Arlington, Va., 15. bis 18. Mai 1960

Veranstaltet von National Academy of Sciences — National Research Council

Das Treffen hatte den praktischen Zweck, eine wünschenswerte Übersicht über die für Untersuchungen unterhalb des Mikrogrammbereiches verfügbaren Methoden und ihre Leistungsfähigkeit zu erhalten. Die in Frage kommenden Verfahren wurden von 17 ausgewählten Fachleuten besprochen; eine Auswahl der die Empfindlichkeit betreffenden Feststellungen ist in Tabellenform zusammengefaßt.

Es scheint nicht unberechtigt, darauf hinzuweisen, daß sich die Erfassungsgrenzen der verschiedenen rein physikalischen und chemischen Verfahren dem Bereich von 1 pg bis 0,001 pg nähern. Dabei bleibt unberücksichtigt, daß Elektronenmikroskop und Elektronensonde Erfassungsgrenzen in der Größenordnung von 10^{-20} bis 10^{-24} g erwarten lassen. Im übrigen haben bisher nur die Verwendung biologischer Indikatoren und die Beobachtung des radioaktiven Zerfalls die Möglichkeit geboten, die Grenze von 10^{-15} g zu durchbrechen.

Tabelle 1. Übersicht bisher erreichter Erfassungsgrenzen*

Arbeitsprinzip	Erfassungsgrenze	Berichterstatter
Erkennung bei Betrachtung unter dem Mikroskop mit Teilchendurchmessern von 10 bis 1 μg	1 ng bis 1 pg	*W. C. McCrone*, Jr.
Einfache chemische Nachweisproben mit Hilfe von Mikroskop und Mikromanipulation	0.01 pg (= 10 E)	*A. A. Benedetti-Pichler*
(Ultraviolett) Spektrophotometrie im Gesichtsfeld des Mikroskopes	0,05 pg/μm^2 und weniger	*G. T. Rudkin*

* Das Symbol 1 E = 10^{-15} g wird in Klammern gebraucht, um den Vorteil der von *F. L. Hahn* (siehe S. 650) vorgeschlagenen Einheit zu zeigen.

(Fortsetzung der Tabelle)

Arbeitsprinzip	Erfassungsgrenze	Berichterstatter
Erkennung am Geruch	1 pg	*Amos Turk*
Benutzung des Geruchssinnes von Insekten	0,000001 pg (= 1 mE)	*J. Mitchell*, Jr.
Gaschromatographie je nach den verwendeten Erkennungsverfahren	1 ng bis 0,001 pg (1 E)	*J. Mitchell*, Jr.
Biologischer Nachweis	0,1 ng	*C. S. Stephano*
Biologischer Nachweis unter Benutzung des Cartesianischen Tauchers	1 pg bis 0,000001 pg (oder 1 mE)	*D. Glick*
Infrarot-Spektrophotometrie	0,1 μg	*W. B. Mason*
Emissionsspektralanalyse mit besonderen Vorkehrungen	10 pg	*G. H. Morrison*
Röntgenabsorption	Picogramme	*D. Glick*
Röntgenfluoreszenzspektroskopie	30 ng Cu	*S. Natelson*
Aktivierungsanalyse	1 ng bis 1 pg	*G. H. Morrison*

Obgleich die Berichterstattung über die rege mikrochemische Tätigkeit in den Vereinigten Staaten im allgemeinen auf offizielle Mitteilungen beschränkt ist, erschien diesmal eine Ausnahme am Platz, da der Charakter der veranstaltenden Körperschaft dem Symposium besondere Bedeutung verleiht. Die National Academy of Sciences ist eine private Vereinigung, die im Jahre 1863 unter Abraham Lincoln gegründet wurde und die Verpflichtung übernahm, daß ihre Mitglieder nach Bedarf als offizielle wissenschaftliche Berater der Bundesregierung zur Verfügung stehen. Die National Academy of Sciences benötigt heute ein ständiges Personal von etwa 150 Verwaltungsbeamten und wissenschaftlichen Beratern, die zum Teil in dem prächtigen Gebäude der Akademie und zum Teil in gemieteten Räumen in neun weiteren Gebäuden untergebracht sind. Das Budget für 1958/59 betrug ungefähr 12 Mio Dollar, wovon mehr als 8 Mio von der Regierung beigesteuert wurden.

Das National Research Council wurde im Jahre 1916 durch die National Academy gegründet und hat etwa 240 Mitglieder. Die meisten derselben werden von den großen technischen und wissenschaftlichen Gesellschaften des Landes ernannt. Die Aufgabe des National Research Council ist unter anderem die Anregung wissenschaftlicher Tätigkeit, das Studium der sich der wissenschaftlichen Erschließung öffnenden

Gebiete und die Förderung wissenschaftlicher Zusammenarbeit auf nationalem und internationalem Gebiet.

A. A. Benedetti-Pichler-New York

Société de Chimie Industrielle

Groupe de la Chimie Analytique

Compte-rendu de la séance du mercredi 8 juin 1960

Président: M. *Cl. Duval*
Vice-Présidents: MM. *J. Navarro* et *L. Roger*
Secrétaire: Mlle *M. Harmelin*

L'Assemblée Générale est ouverte à 17 h 30 sous la présidence de Monsieur *Clément Duval* qui rappelle que cette séance est la neuvième de l'année scolaire 1959—1960.

La séance du conseil du Groupe de Chimie Analytique vient de se tenir afin d'élire le lauréat du prix de chimie analytique. Etant donné l'excellente qualité du travail de chacun des deux candidats. M. *Guy Delarue*, Ingénieur E. N. S. P. C. I., et M. *Pierre Blanquet*, Ingénieur E. N. S. C. P. les membres du bureau du groupe de la Chimie Analytique n'ont pas pu départager les candidats et une décision sera prise ultérieurement.

Le Groupe de la Chimie Analytique envoie un message de sympathie et d'encouragement à la Société d'Etudes de Mozambique; ce message sera lu au cours de la Séance Solennelle qui marquera le 30ème anniversaire de cette Société, en Septembre prochain.

Le Président donne un aperçu du programme de l'année prochaine. Les séances de Février, Mars, Avril et Mai restent à pourvoir. Les réunions mensuelles du Groupe de la Chimie Analytique pourraient se tenir les deuxièmes *Mercredis* de chaque mois de préférence aux Jeudis, pour des raisons de salle et pour la bonne répartition des conférences dans les différentes sociétés. La prochaine séance de notre Groupe se tiendra le Mercredi 12 Octobre 1960 avec un exposé animé par plusieurs conférenciers sur «les méthodes d'analyse des engrais dans le cadre du marché commun».

Le Président *Clément Duval* présente ensuite le Professeur *F. Burriel-Martí*, professeur de Chimie Analytique à la Faculté des Sciences de l'Université de Madrid, chef du Département de Chimie Analytique du Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Président de la Section de Nomenclature de Chimie Analytique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, auteur de plus de 250 travaux de recherches, directeur de plus de 30 thèses doctorales, auteur de plusieurs ouvrages de Chimie Analytique et grand ami de la France. Le Président *Clément Duval* est heureux de pouvoir l'accueillir aujourd'hui dans la Maison de la Chimie.

Le Professeur *F. Burriel-Martí* remercie les personnalités qui l'ont invité à faire cette conférence qu'il a intitulée «*Progrès et limitations de la photométrie de flamme*».

La photométrie de flamme fournit un exemple de la contribution des méthodes physico-chimiques au développement de la Chimie Analytique.

Après une mise au point de la situation actuelle de cette technique instrumentale le Professeur *Burriel-Martí* insiste sur les causes et limitations qu'impose en elle-même cette méthode.

Rappel du principe de la méthode: émetteur, sélecteur, mesureur.

Facteurs se rapportant aux trois systèmes fondamentaux de toute photométrie de flamme:

— émetteur: influence de la température de la flamme et par suite de la nature du mélange combustible ou comburant.

Influence de la pression du gaz sur la précision et la sensibilité de la mesure.

Forme et grandeur de l'atomiseur, nature de la solution, relation d'atomisation.

— sélecteur: son développement est lié aux progrès de la physique. Filtres de couleur et filtres interférentiels. Limitations dues au système sélecteur.

— mesureur: influence sur la sensibilité.

Influence des conditions propres du problème à analyser: étude des facteurs dépendant des propriétés physiques des solutions: viscosité, tension superficielle, température, etc.

Etalons internes: amélioration de la reproductibilité des résultats, conditions d'emploi.

Courbes de calibrage: nécessité de tracer plusieurs courbes, variation de la forme des courbes pour différents domaines de concentration (cas du sodium).

Limitations par interférences: troubles provoqués par la présence d'acides libres et de sels divers: effet dépressif de l'aluminium et son utilisation (sodium, potassium, lithium en présence de calcium); courbes de correction; limite de dilution; étude spéciale des troubles et interférences produits par les anions; méthode des concentrations préalables; échangeurs d'anions.

Photométrie de flamme indirecte: par différence et par substitution.

Photométrie de flamme par absorption: nouvelle méthode, permet de résoudre des problèmes complexes avec des éléments susceptibles de produire des interférences réciproques. Le plus grand facteur est la concentration des atomes qui à l'état normal se trouvent dans la flamme ordinaire. L'influence moindre de la température de la flamme et des autres causes d'erreurs permet l'emploi d'une courbe étalon unique.

Conclusion: Hommage aux chercheurs qui par leurs efforts personnels et leur travail d'équipe ont pu faire avancer cette science. Le marché commun de la science est établi depuis longtemps parmi les savants pour le plus grand bien de l'humanité.

Buchbesprechungen

Nicholas D. Cheronis und *H. Stein:* **Semimicro Experiments in General Chemistry and Qualitative Analysis.** Mit zahlreichen Abb. und Tab., X, 310 S. New York: John de Graff, Inc. 1959.

Dieses in seiner Ausstattung neuartige Buch — enthält es doch eine Reihe wichtiger Arbeits- und Übungsbehelfe auf abtrennbaren gelochten Blättern – bringt in sehr übersichtlicher Form den Halbmikrolehrgang für Studenten der Chemie als Haupt- und Nebenfach. Es stellt den Niederschlag jahrelanger Erfahrungen am Brooklyn College mit der Einführung der Halbmikrotechnik bei der Heranbildung und Einführung in die ersten beiden Semester des Chemiestudiums dar. In seinem 1. Teil bringt es in 30 Kapiteln eine Reihe von Übungen aus dem Gesamtgebiet der Chemie. So findet man hier unter anderem neben der Anleitung zum richtigen Gebrauch der Laborgeräte einfache physikalisch-chemische Aufgaben über die konstante Zusammensetzung chemischer Verbindungen, die Gasgesetze. die Bestimmung der Gasdichte und über die Bestimmung des ungefähren Molgewichtes oder des Äquivalentgewichtes sowie die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten reversibler Reaktionen, der Säure- und Basenkonstanten mit Hilfe einfacher p_H-Wertmessungen, einfache präparative Aufgaben und Reaktionen mit wichtigen organischen und anorganischen Verbindungen und Gruppen.

Bei jedem Kapitel wird zunächst eine kurze theoretische Einleitung gegeben, erfreulicherweise in durchwegs moderner Darstellung. Am Ende des Kapitels wird jeweils der genaue Berichtsplan über die angeführten Übungen für den Schüler angegeben. Dabei wird besonders auf die bis ins Einzelne eingehende Berichtsführung durch ausführliche Fragen Einfluß genommen.

Der 2. Teil, der die Kapitel 31 bis inklusive 38 umfaßt, enthält die Grundlagen sowie Übungen zu einem sehr sinnvoll zusammengestellten Arbeitsgang der anorganischen qualitativen Analyse. Es wird der Schwefelwasserstoffgang benützt, wobei auch seltenere Elemente, wie Molybdän, Vanadium, Titan und Uran, mitberücksichtigt werden. Als Sulfidreagens dient Thioacetamid. Sehr zu begrüßen ist die Anführung auch der mikrochemischen Nachweisverfahren neben den üblichen normalen analytischen Nachweisen der einzelnen Kationen und Anionen. Dabei werden nach gründlichen theoretischen Einführungen auch organische Reagenzien empfohlen. Eine Liste der wichtigsten organischen Reagenzien zur Bestimmung der Kationen und Anionen samt Angabe der Empfindlichkeit in μg/ml wird angeführt.

Ferner wird am Ende des Analysenganges nicht nur auf die Vorbereitung der Proben bei Spezialaufgaben (Spurensuche), sondern auch auf die Trennung von Ionen durch Papierchromatographie bzw. Ionenaustauscher hingewiesen.

Der Anhang bringt neben einer Übersicht über die nötige apparative Ausrüstung, die Reagenzien und Chemikalien auch die Grundlagen für

Rechenbeispiele, wie eine Tabelle des Wasserdampfdruckes bei verschiedenen Temperaturen, der Aktivitätsreihe einiger Metalle, der Säure- und Basenkonstanten, der Löslichkeitsprodukte, der Atomgewichte und eine dreistellige Logarithmentafel.

Alles in allem kann das Buch als ausgezeichnete Hilfe für den Lehrer wie auch für den Schüler bestens empfohlen werden. Es ist in seinem theoretischen Teil fast durchwegs modern geschrieben und bis auf kleine Druckfehler auch drucktechnisch ausgezeichnet. Leider wird der Begriff des p_H-Wertes noch ohne Berücksichtigung der Aktivität abgeleitet. Nachteilig ist vielleicht auch die Tatsache, daß das Buch wohl eine sehr gute Inhaltsübersicht, aber kein Inhaltsverzeichnis enthält. Die Abbildungen sind, wenn auch zeichnerisch manchmal etwas veraltet, doch sehr klar und übersichtlich und tragen zum besseren Verständnis gut bei.

H. Ballczo-Wien

K. Decker: **Die aktivierte Essigsäure.** Das Coenzym A und seine Acylderivate im Stoffwechsel der Zelle. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Beiträge, herausgegeben von *R. Pummerer*, Neue Folge Nr. 57.) Mit 55 Abb. und 64 Tab., VIII, 307 S. Stuttgart: F. Enke. 1959. Geh. DM 70,—, Gln. DM 74,80.

Seit der Entdeckung des Coenzyms A durch *Lipmann* und der Strukturaufklärung der aktivierten Essigsäure durch *Lynen* ist ein knappes Jahrzehnt vergangen. Seither hat sich erwiesen, daß damit eine neue Epoche in der Erforschung des Stoffwechsels ihren Anfang genommen hat. Als langjähriger Mitarbeiter *Lynens* ist der Verfasser wie kaum ein anderer berufen, den Gang dieser Entdeckungen nachzuzeichnen und eine Zusammenfassung der daraus ableitbaren Schlußfolgerungen und Erkenntnisse zu geben. Die Tatsache, daß hierzu mehr als 1500 wissenschaftliche Publikationen auszuwerten waren, gibt nur einen ungefähren Eindruck von der weitreichenden Bedeutung und Fruchtbarkeit des neu erschlossenen Gebietes biochemischer Zusammenhänge. Die Herausarbeitung der zentralen Funktion der Essigsäure als Partner zahlreicher enzymatischer Reaktionen gibt einen vorzüglichen Einblick in die innige Verflechtung der für die Verwertung und den Aufbau körpereigener Stoffe bedeutsamen Vorgänge und zeigt eindringlich und klar, welche Fülle bis dahin offener Fragen einer plausiblen und verständlichen Lösung zugeführt werden konnten. Es muß als ein besonderes Verdienst des Autors gewertet werden, daß er hierfür eine Art der Darstellung gefunden hat, die dem Leser durch Hervorhebung der logischen, experimentell begründeten Deduktionen das Eindringen in die Materie wesentlich erleichtert.

Es besteht wohl kein Zweifel, daß das Erscheinen dieses Buches einem weitverbreiteten Wunsch entgegenkommt und mit dankbarer Aufnahme rechnen kann. Die damit gebotenen Informationen sind jedenfalls für Biochemiker, Mediziner und Biologen von größter Aktualität und zudem geeignet, der Stoffwechselforschung reiche Anregung zu bieten.

M. K. Zacherl-Wien

F. Friedrichs: **Das Glas im chemischen Laboratorium.** Dritte, verbesserte Aufl. Von Dr. *Josef Friedrichs*. Mit 176 Abb., VIII, 154 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1960. Geb. DM 18,—.

Nach dem Tode des Verfassers erscheint nun die 3. Auflage dieses ausgezeichneten und beliebten Buches. Treu dem Geiste seines bekannten Herausgebers bringt der 1. Teil neben der Geschichte der Glastechnik wieder

die allgemeine Technologie der Glasverarbeitung bis zur Normung der Geräte für das chemische Laboratorium, die Anschlußmaße, den Normschliff und die Einheitsschliffsysteme samt deren Prüfung und Behandlung; der 2. Teil behandelt die speziellen Methoden der Fertigung von Laboratoriumsgeräten, während im 3. Teil, der neuen Entwicklung entsprechend, die Glasapparaturenkunde erweitert und ergänzt wurde. Das Buch zeigt die erstaunliche Sachkenntnis und große Erfahrung des Verfassers. In seinem klaren und übersichtlichen Aufbau wird es jedem, der mit Glasgeräten experimentiert, Anregungen und Bereicherungen seines Wissens vermitteln. Besonders für den Chemiker dürfte die umfangreiche Apparatekunde von großem Nutzen sein.

Obwohl im Rahmen dieses Buches eine zu weitgehende Detaillierung unmöglich erscheint, wäre für den Chemiker doch interessant, etwas mehr über die chemischen Methoden der Untersuchung des Glases von Laboratoriumsgeräten, die Größe der zugelassenen Fehler bei der Eichung von Meßgeräten, oder die Zusammensetzung der auf S. 33 angegebenen Schliffflösungslösung nach *Bredemann*, näheres über den interessanten Planschliffhahn „Vestale" (S. 86), oder über die als Gegenmittel zu Flußsäure empfohlene Sandozinjektion (S. 64) zu erfahren (Rezepte oder Hinweise auf die entsprechende Literatur).

Sonst kann jedoch dem sorgfältig durchgearbeiteten Buch auch in drucktechnischer Hinsicht nur das beste Zeugnis ausgestellt werden. Die Abbildungen sind klar und übersichtlich. Nur bei Abb. 132 auf S. 112 wurde beim Titrierapparat nach *Pellet-Friedrichs* mit teleskopiertem Füllrohr und Rücklaufhahn der Abschluß des Vorratsgefäßes gegen den Bürettenraum zu zeichnen vergessen; ebenso fehlen auf S. 20 bei der Angabe der Abmessungen der genormten Schlauchverbindungen die Dimensionen.

Dennoch kann dieses wirklich lesenswerte und lehrreiche Buch nur bestens empfohlen werden. Ja, es wäre wünschenswert und nützlich, wenn es jeder Experimentator zur Grundlage seiner experimentellen Arbeiten machen würde.

H. Ballczo-Wien

Lettré-Inhoffen-Tschesche: **Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe.** *Zweite,* stark veränderte und erweit. Aufl. Zwei Bände. *Zweiter Band.* Bearb. von *H. H. Inhoffen,* Braunschweig. Mit 29 Tab., XII, 707 S. Stuttgart: F. Enke. 1959. DM 220,—, Ganzl. DM 225,—.

Die Zeitspanne von 5 Jahren, die zwischen dem Erscheinen des ersten und des zweiten Bandes liegt, ist ein Zeichen für die Schwierigkeiten, die dem Unternehmen entgegenstanden. Es ist ja von zahlreichen höchststehenden Forschern der ganzen Welt eine ungeheure Arbeit auf dem in Rede stehenden Gebiet geleistet worden, und so ist es zu verstehen, daß *H. Inhoffen* sich der Mitarbeit bestbekannter Spezialisten auf bestimmten Teilgebieten versicherte und versichern mußte. Das Werk hat dadurch nur gewonnen.

Die Androstan-Verbindungen (S. 1 bis 113) sind von *H. Heusser*, Zürich, und *H. Jahnke*, Braunschweig, die Östron-Verbindungen (S. 114 bis 181) von *H. Jahnke* und die Pregnon-Verbindungen (ohne C_{11}-Sauerstoff, S. 182 bis 352) von *F. Blomeyer*, Braunschweig, bearbeitet. *J. Elks*, Greenford, England, hat das gut ins Deutsche übersetzte Kapitel über Steroide mit zumindest einer O-Funktion an C_{11} geschrieben (S. 353 bis 587) und *A. Wettstein*, Basel, den Abschnitt über Aldosteron (S. 588 bis 617). Die Verfasser des Kapitels über die heute so wichtige Konstellationsanalyse der Steroide,

D. H. R. Barton, London (S. 618 bis 636 ins Deutsche übersetzt), die Aromatisierung des Ringes A von Steroiden (S. 637 bis 654), *H. H. Inhoffen*, und die Totalsynthese des Vitamins D_3, *K. Irmscher*, Braunschweig (S. 655 bis 664), bürgen ebenfalls für die hohe Qualität des Inhalts.

Vor allem der Chemiker wird von dem ausgezeichneten Inhalt des Buches angesprochen: für andere Wissenschaftler, die an der besprochenen Körperklasse interessiert sind, wie Biologen, Mediziner, Pharmakologen und Physiologen, ist das Buch ein unentbehrlicher Nachschlagebehelf für chemische Fragen. Die Literatur, die sehr erschöpfend zitiert und teilweise bis 1959 berücksichtigt wurde, das gründlich bearbeitete Sach- und Autorenregister erhöhen den Wert des Buches, das auch in der äußeren Ausstattung verwöhnten Ansprüchen gerecht wird. So wird auch der hohe Preis verständlich, der aber für den Interessenten kein Hindernis sein kann, dieses deutsche Standardwerk der Steroidchemie zu erwerben.

F. Wessely-Wien

Franz Leuthardt: **Lehrbuch der physiologischen Chemie.** Begründet von *S. Edlbacher*. 14., neubearb. u. erweit. Aufl. Mit 76 Abb., XVI, 917 S. Berlin: W. de Gruyter. 1959. Ganzln. DM 42,—.

Die in rascher Folge nötigen Neuauflagen dieses bekannten Lehrbuches zeigen seine Beliebtheit, die natürlich nicht von ungefähr kommt, sondern sehr wohl begründet ist. Seine Vorzüge wurden oftmals hervorgehoben. Zu ihnen gehört neben der Klarheit der Ausdrucksweise und der Sorgfalt der Darstellung wohl vor allem die ungeheure Fülle des nach dem neuesten Stand der Forschung bearbeiteten Materials, aus dem der Leser reichen Nutzen zieht und dessen Lektüre reine Freude bereitet. Wer immer sich mit biochemischen Fragen zu befassen hat, wird aus diesem Buch Belehrung und Information aus berufenster Quelle empfangen können.

M. K. Zacherl-Wien

Papierchromatographie in der Botanik. Herausgegeben von *H. F. Linskens*. 2., erweit. Aufl. Mit 124 Abb. und 2 Farbtafeln, XVI, 408 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1959. Gln. DM 58,—.

Das vorliegende Werk über Papierchromatographie liegt seinem Umfang und der Zahl der verwendeten Literaturstellen nach (fast 1500) zwischen den Büchern von *F. Cramer* bzw. *E.* und *M. Lederer*. Die einzelnen Kapitel sind von verschiedenen Autoren verfaßt, wobei besonders die vom Herausgeber geschriebenen (Methodik, Proteine, Aldehyde und Ketone, Phenole) hervorgehoben werden sollen. Die zahlreichen Arbeitsanleitungen ermöglichen ein direktes Nacharbeiten ohne große Vorkenntnisse oder Literaturstudium. Natürlich ist vieles von den anderen Büchern über Papierchromatographie her bekannt; darüber hinaus findet man aber besonders gute Anweisungen zur Vorreinigung der Proben und zur Untersuchung sonst wenig behandelter Stoffklassen, z. B. pflanzlicher Toxine und Farbstoffe. Abbildungen, Papier und Aufmachung des Buches sind hervorragend.

Die Änderungen gegenüber der ersten Auflage sind leider nicht sehr tiefgreifend. So wird z. B. die Bestimmung der N-terminalen Aminosäure in Peptiden kaum mehr durch Desaminierung durchgeführt. Dafür hätte man zumindest erwähnen können, daß es auch Methoden zur Aufklärung des carboxylgruppenseitigen Endes gibt. Für die Praxis scheint die Tabelle mit den Beweglichkeiten der Zucker bei der Elektrophorese in Boratpuffern durch die Arbeiten von *Frahn* und *Mills* überholt zu sein. Man findet ferner

fast keine Angaben über Zucker, die früher einmal als selten galten, aber inzwischen vielfach in pflanzlichem Material angetroffen wurden, wie z. B. Apiose, verschiedene Heptosen und höhere Zucker. Es gibt auch wesentlich besser trennende Verteilungsmittel für Dicarbonsäuren *(Kalbe)*, als die Seite 121 angegebenen.

Trotzdem kann das Buch jedem, der sich nicht gerade für die neueste Entwicklung auf dem Gebiet der Papierchromatographie interessiert, empfohlen werden.

H. Michl-Wien

C. J. van Nieuwenburg und *J. W. L. van Liyten:* **Qualitative Chemische Analyse.** Deutsche, nach der vierten holländischen Auflage besorgte Ausgabe. Mit 4 Abb., IX, 295 S. Wien: Springer-Verlag. 1959. Ganzl. flexibel S 192,—, DM 32,—, sfr. 32,80, $ 7,60, £2/14/6.

Das Buch ist in erster Linie für den Unterricht gedacht. Es sei aber auch als Nachschlagewerk für die praktische Arbeit empfohlen, da es das Problem der qualitativen anorganischen Analyse in durchaus realistischer Weise behandelt und viele gute Ratschläge enthält. Nach Meinung des Referenten ist es für die Allgemeinausbildung von Chemikern gerade deswegen zu empfehlen, weil es ernsthafte Beschäftigung mit qualitativer Analyse voraussetzt.

Für die Durchführung von Trennungs- und Vorbereitungsarbeiten ist im allgemeinen der Zentigramm- oder Milligramm-Maßstab vorgesehen, doch könnte nach Wahl auch mit größeren oder kleineren Mengen gearbeitet werden. Als Identitätsproben werden Kristallfällungen und Tüpfelproben zur jeweiligen Auswahl beschrieben. Die Anionen werden ebenso gründlich behandelt wie die Kationen, und auch die Mehrzahl der sogenannten seltenen Elemente ist berücksichtigt. Weder die Vorprüfung auf trockenem Wege noch die Analyse des „unlöslichen" Rückstandes sind vernachlässigt.

Für die systematische Analyse wird eine Auswahl verschiedener Verfahren mit und ohne Berücksichtigung der „seltenen" Elemente zur Verfügung gestellt. Dabei sind genaue Mengenangaben in den Arbeitsvorschriften vermieden, was im Falle eines Lehrbuches gebilligt werden muß.

A. A. Benedetti-Pichler-New York, N. Y.

Rechtschreibung der technischen und chemischen Fremdwörter. Herausgegeben vom Verein Deutscher Ingenieure und der Gesellschaft Deutscher Chemiker. 2., neugestaltete Aufl. besorgt durch *L. Mackensen*. 276 S. Düsseldorf: VDI-Verlag, bzw. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie. 1959. Plastikeinband DM 17,—.

Die einheitliche Fremdwort-Rechtschreibung ist ein wichtiges Anliegen der wissenschaftlichen Literatur. Diesem Ziel dient die Neuherausgabe der seit langem vergriffenen und wohl auch veralteten „Rechtschreibung" von *H. Jansens*. Es dürfte in vielen Fällen schwierig sein, die sprachgesetzlich richtige Wahl zwischen mehreren üblichen Schreibungen zu treffen, aber es scheint etwas willkürlich, die Gepflogenheiten eines bestimmten Verlages oder bestimmter Fachzeitschriften schlechthin als Norm anzuerkennen, ohne daß im einzelnen Fall eine plausible Begründung hierfür vorliegt. Warum sollte z. B. „Zellulose" weniger richtig sein als „Cellulose" (lat. cella) und „Nuclear" besser als „Nuklear" (lat. nucleus), wenn anderseits „zyklisch" oder „cyclisch" eher gelten soll als „cyklisch" (griech. kyklos)? Mitunter haben sich auch

Irrtümer eingeschlichen: so bedeutet Okkasion nicht Vorfall; es ist die Verdeutschung von occasio = die Gelegenheit und hängt nicht unmittelbar mit occidere zusammen, das seinerseits nicht vorfallen sondern niederschlagen bzw. niederfallen bedeutet. Offensichtlich falsch ist die Schreibung „Ogdoeder" statt „Oktaeder" und „Azetometer" statt „Azotometer", doch handelt es sich hierbei wohl nur um Versehen, allerdings kaum um Druckfehler. Im allgemeinen wird man sich des Buches wohl mit Vorteil bedienen können. Seine Herausgabe ist daher zu begrüßen. *M. K. Zacherl*-Wien

Cecil L. Wilson and *David W. Wilson:* **Comprehensive Analytical Chemistry.** Volume I A: Classical Analysis. XIX, 577 p. Amsterdam: Elsevier Publishing Company. 1959. Dfl 55,00; £5.5.0.

So erwünscht der Versuch ist, die analytische Chemie in einem umfassenden Werk zur Darstellung zu bringen, so mühevoll und verantwortungsreich ist die Durchführung eines solchen Vorhabens. Die als hervorragende Analytiker, aber auch in literarischer Hinsicht bestqualifizierten Herausgeber haben sich daher der Mitwirkung eines Stabes international bekannter Fachleute versichert, um der geplanten Aufgabe gerecht werden zu können. Durch die beabsichtigte Aufnahme jeder Art analytischer Verfahren (klassische, instrumentelle, physikalische) und die sich aus dem Zweck des Buches ergebende Notwendigkeit, die Methoden sowohl vom theoretischen wie vom praktischen Gesichtspunkt aus zu behandeln und dabei auch auf industrielle und auf biochemische Erfordernisse Rücksicht zu nehmen, ist der Rahmen des Werkes außerordentlich weit gesteckt, zumal damit, wenn irgend möglich, verwertbare Arbeitsvorschriften und keineswegs nur Referate oder Hinweise auf die Originalliteratur beigebracht werden sollen.

Eine kurze Aufzählung der einzelnen Abschnitte des bisher vorliegenden umfangreichen ersten Teilbandes zeigt am besten den systematischen Aufbau. Nach der allgemeinen Erörterung und Beschreibung der für analytische Verfahren geltenden Grundlagen und nötigen Geräte, der Probenahme, der statistischen Auswertung, der Wägung, der Volumenmessung, der Extraktion und der besonders für die Verwendung organischer Reagenzien in der anorganischen Analyse gültigen Besonderheiten werden in weiteren Kapiteln behandelt: die Gasanalyse, die anorganische qualitative Analyse, die organische qualitative Analyse und die anorganische Gravimetrie. Für weitere Teilbände sind die anorganische und organische Maßanalyse sowie die Gravimetrie und Maßanalyse der Elemente vorgesehen.

Die Bearbeitung der angeführten Abschnitte läßt nicht nur die kritische Sichtung des Materials durch die Herausgeber erkennen, sondern zeigt, ohne weitschweifig zu werden, die gebotene Ausführlichkeit und Klarheit der Ausdrucksweise. Sie wird durch ein umfangreiches Sachregister in vorteilhafter Weise ergänzt. Soweit sich erkennen läßt, ist die wichtigste Literatur bis 1958 berücksichtigt.

Schon der vorliegende Teilband wird sich als ausgezeichnetes Hilfsmittel in der Hand der Analytiker bewähren und sie den Herausgebern zu Dank verpflichten. Er berechtigt, dem Erscheinen der weiteren Bände mit großen Erwartungen entgegenzusehen. *M. K. Zacherl*-Wien

Mikrochimica Acta 1960

Sachregister — Subject Index — Table des matières

Qual. = Qualitative Reaktionen — Qualitative Reactions — Réactions qualitatives.
Grav. = Gravimetrie — Gravimetric Analysis — Analyse gravimétrique.
Vol. = Maßanalyse — Volumetric Analysis — Analyse volumétrique.
Chrom. = Chromatographie — Chromatographic Analysis — Analyse chromatographique.
Kol. = Kolorimetrie, Photometrie, Spektrophotometrie — Colorimetric, Photometric, Spectrophotometric Analysis — Colorimétrie, Photométrie, Spectrophotométrie.
El. = Elektrochemische Methoden — Electrochemical Methods — Méthodes électrochimiques.
Krist. = Kristallographie — Cristallography — Cristallographie.
Spektr. = Spektralanalyse — Spectral Analysis — Analyse spectrale.
App. = Apparatives — Apparatus — Appareilles.
Div. = Diverses — Miscellanous — Divers.

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Acetale — Acetals Acétals			697							
Acide furane-2,5 dicarboxylique		275							275	
Acides arsoniques aliphatiques										539
Acides chloracétiques										597
Acides gras de C_1 à C_6				102						
Acides phenolsulfoniques	409									
Äther	821									
Alcool butylique tertiaire					175					
Alcoxyle, Alkoxy(l)		448	369						369	
			983						448	
Aldehyde(s)	510				510					
	592									
Alum de chrome				863		863		863		863
Ag					586					
Amino acids — Aminosäuren										62
Analyse à chambre de vaporisation										405
Analyse, qualitative anorganische — Analyse qualitative inorganique Analysis, qualitative inorganic	12									
	366									
	927									

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Analyse elementaire						127			471	917
										970
Antihistamine										
Antihistaminic compounds										
Antihistaminiques							31			
Arsonic acids, aliphatic										
Arsonsäuren, aliphatische										539
Aralkylketones										
Aryl-alcoyles cétones										
Arylalkylketone	286									
As			713							
Azo compounds										
Azoverbindungen			685							
Azotometer — Azotomètre									150	
B								935		
Ba								87		
Basen, organische										
Bases, organic										
Bases organiques			1			1				
Be					577			235		
Benennungsprobleme										650
										660
Book reviews										
Buchbesprechungen										324
										483
										621
Butyl alcohol, tertiary										997
Butylalkohol, tertiärer					175					
C						127				294
						421				
Ca								87		
Carbon monoxide	366									
Carbonsulfoxide	758									
Cardiac glycosides	27									
Cd	902						902			
Ce					344					
Cétals			697							
Chloracetic acids										
Chloressigsäuren										597
Chromatographie en couches										
minces				79						
Chromalaun — Chromium										
potassium alum				863		863		863		863
Co					72					
Colorimétrie à la touche					706					
Combinaisons halogénées										
primaires	231									
Combinaisons nitrosés	58									
Communications										160
										316

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Communications										475
										607
										993
Composés azo et diazoïques			685							
Cu										946
Dampfraumanalyse										405
Débitmètre									113	
Dérivés de l'oxazoline										
Dérivés de la pyrroline										245
Derivatives of nitrobenzene										
Dérivés du nitrobenzène	827									
Détermination des masses moléculaires									192	192
Dialcoyl cétones										
Dialkyl ketones										
Dialkylketone	286									
Diazine(s)	898									
Diazonium compounds										
Diazoniumverbindungen			685							
Dünnschichtchromatographie				79						
Électrophorèse sur papier						961				
Elementaranalyse										
Elementary analysis						127			471	693
										917
										970
Éther, ether	821									
Éthers vinyliques			697							
F	703									
Fatty acids C_1—C_6										
Fettsäuren C_1—C_6				102						
Fe	675		220							
			357							
			534							
Flame photometry										
Flammenphotometrie								332		
								460		
Flowmeter									113	
Furan-2,5-dicarbonsäure										
Furan-2,5-dicarboxylic acid		275							275	
Glucosides cardiotoniques	27									
Glycol ether groups										
Glykoläther-Gruppen										
Groupements éther glycoliques										254
Groupements nitrosés	58									
H						127				294
Halogene			54							272

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Halogènes — Halogens			204							
			390							
			412							
Halogen compounds, primary — Halogenverbindungen, primäre	231									
Herzglykoside	27									
Hg								235		272
High frequency titrimeter Hochfrequenztitrimeter ..			678						118	118
Hydrazide de l'acide isonicotinique					17					
Hydrazin(e)						803				
I					145					
Ionentrennverfahren.....	755								755	
	831								831	
Isonicotinic acid hydrazide Isonikotinsäurehydrazid .					17					
J					145					
K			567							
			750							
Ketale — Ketals			697							
Kohlenmonoxyd	366									
Kohlensulfoxyd	758									
Lichtbrechung							836			
Livres, revues										324
										483
										621
										997
Löslichkeit										967
Metalloxinate Metal oxinates.....					473					
Méthode du four annulaire..									771	584
										771
Microanalyse — Micro analysis — Mikroanalyse										485
										630
Mischungstemperatur, kritische — Mixing temperature, critical										299
										429
Mitteilungen.....										106
										316
										475
										607
Molecular weight determination — Molekulargewichtsbestimmung										993
Monoxyde de carbone	366								192	192

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
N			157		200				157	197
			559		663				854	208
			636							
			854							
Nitrat(e)			762							
Nitrit(e)					553					
Nitroarylhydrazine(s) Nitro arylhydrazines			685							
Nitrobenzolderivate	827									
Nitrometer									150	
Nitroso compounds Nitrosoverbindungen	58									
O									183	183
									188	188
										394
Olefine(s) — Oléfines				44						
Oxazoline compounds Oxazolinverbindungen										245
Oxinates de métaux					473					
Oxysulfure de carbon	758									
P			352	325	775					
			670							
Pb	973				973					
Paper electrophoresis Papierelektrophorese						961				
Phenolsulfonic acid Phenolsulfonsäure	409									
Phenylschwefelsäure Phenyl sulfuric acid	409									
Photométrie de flamme								332		
								460		
Polymorhie, Polymorphism							904			
Preliminary test	816									
Procedure for separating ions	755								755	
	831								831	
Procédé d'agrandissement			729		729				729	
Procédé de séparation des ions	755								755	
Problems of nomenclature Problèmes de nomenclature										650
										660
Pyrrolin compounds Pyrrolinverbindungen										245
Re		721								
Réactions mécaniques-chimiques — Reactions, mechano-chemical — Reaktionen, mechanochemische	291									

	Qual.	Grav.	Vol.	Chrom.	Kol.	El.	Krist.	Spektr.	App.	Div.
Recherche préliminaire	816									
Refraction, réfraction							836			
Ringofenmethode										
Ring oven method	771								771	584
Ringofen-Tüpfelkolorimetrie										
Ring oven spot colorimetry					706					
S			390			127				
			417							
Se	261		580							
Si										641
Solubilité — Solubility										967
Sr								87		
Strömungsmesser									113	
Sulfonamides										
Sulfonic acid amides										
Sulfonsäureamide										38
Sulfate(s)	267		282							
Sulfatide(s)					502					
Tc		721								
Température critique de										
mélange										294
										429
Thin layer chromatography.				79						
Titrage radiométrique par										
extraction — Titration,										
radiometric extractive										
Titration, radiometrische										
extraktive			789							
Titrimètre fréquence			678						118	118
Tl			713							
Tube à tare									169	
U					883					378
										766
Vapor space analytical										
procedure										405
„Vergrößerungsverfahren“ .			729		729				729	
Vinyläther — Vinylethers ..			697							
Vorprüfung	816									
W										518
Wägeröhrchen — Weighing										
tube									169	
Zn				912	912					

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52.